

**ESTUDIO AB-INITIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE NUEVOS MATERIALES BASADOS EN FÓSFORO**

PEDRO CASTRO DIAGO

**UNIVERSIDAD DEL NORTE
MAESTRÍA EN FÍSICA APLICADA
BARRANQUILLA**

2011

**ESTUDIO AB-INITIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE NUEVOS MATERIALES BASADOS EN FÓSFORO**

Tesis para optar el título de: Magister en Física Aplicada

PEDRO CASTRO DÍAGO

Director:

Dr. WILLIAM RAFAEL LÓPEZ PÉREZ

**UNIVERSIDAD DEL NORTE
MAESTRÍA EN FÍSICA APLICADA
BARRANQUILLA**

2011

Página de aceptación:

**El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la
Universidad del Norte de Barranquilla para otorgar el título de
Magíster en Física Aplicada**

Director de Tesis

Dr. William López Pérez

Departamento de Física, Universidad del Norte

Agradecimientos

A Dios por permitirme hacer realidad esto que un día fue solo un deseo.

Al Doctor William Pérez López por sus acertadas y claras orientaciones, su apoyo incondicional y su motivación para la culminación oportuna de este trabajo.

A quienes fueron mis orientadores y amigos en la Universidad del Norte.

A mi esposa y mis hijos, por su comprensión y apoyo.

A mi sobrino Willian Alberto y todas las personas que de una u otra manera han hecho posible la culminación de este trabajo.

CONTENIDO

1. Marco Teórico.....	11
1.1 Teoría del Funcional Densidad (DFT).	13
1.2 Teorema de Hohenberg y Kohn.....	14
1.3 Aproximación de densidad local con spin polarizado (LSDA)	16
1.4 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	17
1.5 Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)	18
1.6. Wu-Cohen.	19
1.7 Métodos de ondas planas aumentadas y linealizadas (FP- LAPW)	20
2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS	23
2.1 Estructura Cloruro de cesio (CsCl)	23
2.2 Estructura Cloruro de sodio (NaCl)	24
2.3 Estructura Blenda de cinc (ZnS)	25
2.4 Estructura Wurzita.	26
2.5 Estructura Arseniuro de níquel (NiAs).....	27
3. Condiciones de cálculo y metodología.	28
3.1. Condiciones para los cálculos de energía total	28
3.2 Metodología.	29
4. Propiedades de los compuestos ScP, YP y ZrP.....	31
4.1 Propiedades estructurales de ScP con el potencial LDA.	31
4.2 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial LDA.	33
4.2.1. Densidad de estados.	33
4.2.2. Estructura de bandas.....	34
4.3 Propiedades estructurales de ScP con el potencial PBE.	34
4.4 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial PBE.	36
4.4.1. Densidad de estados.	36
4.4.2. Estructura de bandas.....	37
4.5. Propiedades estructurales ScP con el potencial WC.	37
4.6 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial WC.	39
4.6.1. Densidad de estados.	39
4.6.2. Estructura de bandas.....	40
4.7. Propiedades estructurales de YP con el potencial LDA.	41

4.8. Propiedades electrónicas de YP con el potencial LDA.	43
4.8.1. Densidad de estados.	43
4.8.2. Estructura de bandas.	44
4.9 Propiedades estructurales de YP con el potencial PBE.	45
4.10 Propiedades electrónicas de YP con el potencial PBE.	46
4.10.1. Densidad de estados.	46
4.10.2. Estructura de bandas.	47
4.11. Propiedades estructurales YP con el potencial WC.	48
4.12 Propiedades electrónicas de YP con el potencial WC.	49
4.12.1. Densidad de estados.	49
4.12.2. Estructura de bandas.	50
4.13. Propiedades estructurales de ZrP con el potencial LDA.	52
4.14. Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial LDA.	53
4.14.1. Densidad de estados.	53
4.14.2. Estructura de bandas.	54
4.15 Propiedades estructurales de ZrP con el potencial PBE.	55
4.16 Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial PBE.	56
4.16.1. Densidad de estados.	56
4.16.2. Estructura de bandas.	57
4.17. Propiedades estructurales ZrP con el potencial WC.	58
4.18 Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial WC.	59
4.18.1. Densidad de estados.	59
4.18.2. Estructura de bandas.	60
4.19 Cuadro comparativo	62
5. CONCLUSIONES.	64
5.1 Propiedades del ScP.	64
5.2 Propiedades del YP.	64
5.3 Propiedades del ZrP	65
6. RECOMENDACIONES.	66
7. BIBLIOGRAFÍA.	67

INDICE DE FIGURAS

1.1 Celda usada en el método FP-LAPW.....	21
2.1 Estructura tipo CsCl.....	23
2.2 Primera Zona de Brillouin para la estructura cúbica simple.....	23
2.3 Estructura tipo NaCl.....	24
2.4 Primera zona de Brillouin para la estructura Cloruro de Sodio.....	25
2.5 Estructura tipo ZnS.....	25
2.6 Estructura tipo Wurzita.....	26
2.7 Primera zona de Brillouin para una estructura wurzita.....	26
2.8 Estructura tipo NiAs.....	27
4.1 Energía Vs volumen para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, con el potencial LDA.....	31
4.2 Densidad de estados y estructura de bandas del ScP en la fase NaCl, potencial LDA.....	33
4.3 Energía Vs volumen para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.....	34
4.4 Densidad de estados y estructura de bandas del ScP en la fase NaCl, potencial PBE.....	36
4.5 Energía Vs volumen para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.....	37
4.6 Densidad de estados y estructura de bandas del ScP en la fase NaCl, potencial WC.....	39
4.7 Estructura NaCl del ScP en los potenciales LDA, PBE y WC.....	40
4.8 Energía Vs volumen para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, con el potencial LDA.....	41
4.9 Densidad de estados y estructura de bandas del YP en la fase NaCl, potencial LDA.....	43
4.10 Energía Vs volumen para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.....	44

4.11 Densidad de estados y estructura de bandas del YP en la fase NaCl, potencial PBE.....	46
4.12 Energía Vs volumen para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.....	47
4.13 Densidad de estados y estructura de bandas del YP en la fase NaCl, potencial WC.....	49
4.14 Estructura NaCl del YP en los potenciales LDA, PBE y WC.....	50
4.15 Energía Vs volumen para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, con el potencial LDA.....	51
4.16 Densidad de estados y estructura de bandas del ZrP en la fase NaCl, potencial LDA.....	53
4.17 Energía Vs volumen para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.....	54
4.18 Densidad de estados y estructura de bandas del ZrP en la fase NaCl, potencial PBE.....	56
4.19 Energía Vs volumen para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.....	57
4.20 Densidad de estados y estructura de bandas del ZrP en la fase NaCl, potencial WC.....	59
4.21 Estructura NaCl del ZrP en los potenciales LDA, PBE y WC.....	60

INTRODUCCIÓN

A partir de la invención del transistor (1947) [1], comienza el hombre a explorar nuevos materiales con el fin de mejorar el funcionamiento de los diferentes dispositivos electrónicos y lograr su miniaturización. Adicionalmente, el desarrollo de la computación ha favorecido una importante capacidad de procesamiento, para la modelación y/o simulación de nuevos materiales. En el marco del desarrollo de nuevos materiales y nuevos dispositivos, la búsqueda de nuevos compuestos continúa siendo un área de gran actividad y crecimiento.

En los últimos años utilizando diferentes técnicas se han desarrollado varios compuestos a base de fósforo, capaces de mejorar la eficiencia en dispositivos existentes [2]. Las principales aplicaciones de los fosfuros están dirigidas a la conducción de electrones de una forma más eficiente, que permita mejorar el funcionamiento de ciertos dispositivos electrónicos que hoy son la base de la electrónica moderna, uno de los campos que se ha visto altamente beneficiado con la caracterización de estos nuevos compuestos.

Los avances computacionales de los últimos veinte años han permitido que muchos estudios teóricos en diversas áreas como Ciencias básicas e Ingenierías, apliquen rigurosos cálculos numéricos en un tiempo relativamente corto y con alta precisión. Lo anterior ha permitido la predicción de propiedades eléctricas, electrónicas, estructurales entre otras, de nuevos materiales. Con el constante avance de las técnicas experimentales disponibles en los últimos años en la Ingeniería de Materiales, se hace necesario un pronóstico cada vez más exacto y confiable de los parámetros básicos para el crecimiento de un determinado material con el fin de minimizar gastos en procedimientos experimentales. Como es sabido, la mayoría de compuestos novedosos son objeto de estudio por sus potenciales aplicaciones tecnológicas. La consolidación de uno de los modelos teóricos de mayor precisión, la Teoría del Funcional Densidad (DFT: Density Functional Theory), ha sido de vital importancia para la caracterización teórica de un sinnúmero de materiales entre los que podemos mencionar los fosfuros cuyas propiedades físicas los hacen bastante atractivos para la construcción de dispositivos electrónicos [3]. Entre estos fosfuros podemos mencionar:

- a. Fosfuro de indio (InP), que exhibe propiedades conductoras muy interesantes y ha mostrado ser más adecuado en la construcción de transistores PHEMT, que los compuestos tradicionales como el arseniuro

de galio (GaAs) [4]. También se ha utilizado en la fabricación de películas semiconductoras [5].

- b. El fosfuro de aluminio (AlP) que es un material semiconductor empleado en aleaciones con otros materiales binarios para aplicación en dispositivos como el diodo [6].
- c. El fosfuro de molibdeno (MoP), compuesto interesante por sus propiedades catalíticas y muestra mejores propiedades que los nitruros, carburos y sulfuros de molibdeno [7].

Debido a estas interesantes características, en los últimos años se han disparado los estudios teóricos y experimentales sobre los compuestos basados en fósforo. Esta es la motivación para explorar las propiedades de los compuestos fosfuro de escandio (ScP), fosfuro de itrio (Y₃P₄) y fosfuro de zirconio (ZrP₃), en las fases cristalinas cloruro de cesio (CsCl), cloruro de sodio (NaCl), zinc-blenda (ZnS), arseniuro de níquel (NiAs) y wurzita. Esto nos lleva a utilizar el modelo teórico DFT. En la solución de las ecuaciones auto-consistentes de Kohn-Sham, usamos diferentes parametrizaciones numéricas del potencial de intercambio y correlación, propuestas por John P. Perdew and Yue Wang (LSDA) [8], John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof (PBE) [9], y Zhigang Wu and R.H. Cohen (WC) [10]. Para expandir las funciones de una partícula de Kohn-Sham se escogió una base especialmente adaptada al sistema, estructurada en el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP – LAPW). La solución numérica de las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham y los correspondientes cálculos de energía total y de estructura electrónica, los realizamos con el paquete numérico Wien2K [11], que tiene implementadas las parametrizaciones de intercambio-correlación y la base seleccionadas para este estudio.

Es de notar que sobre los compuesto estudiados no se conocen reportes teóricos y apenas se está comenzando el estudio experimental. En nuestro estudio investigamos las propiedades estructurales y electrónicas más importantes como son: Estabilidad relativa, parámetros estructurales, densidad de estados y estructura de bandas electrónicas.

1. Marco Teórico.

El sistema objeto de estudio es el sólido cristalino, el cual está formado por un gran número de núcleos atómicos y electrones que interactúan coulombianamente entre sí y con los núcleos. Por lo tanto, el hamiltoniano que describe a un sistema de este tipo está conformado por la energía cinética de todas las partículas en este sistema y por sus energías de interacción:

$$\hat{H} = -\sum_{n=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^P \sum_{j \neq n}^P \frac{Z_n Z_j}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|}$$

Donde \mathbf{R}_I son las coordenadas de P núcleos $I = 1, 2, 3, \dots, P$ y \mathbf{r}_i son las coordenadas de N electrones $i = 1, 2, 3, \dots, N$. Las cargas de los núcleos y sus masas son respectivamente Z_I y M_I y las de los electrones e y m .

En los átomos de un sólido debemos distinguir dos partes:

- Los electrones correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos, a los que usualmente se les llama electrones de valencia, y son los responsables de casi todas las propiedades físicas y químicas del material.
- Los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, es decir los orbitales más profundos y cercanos al núcleo; están fuertemente ligados al núcleo. Los electrones de core se pueden considerar insensibles al entorno del átomo a que pertenece, en el sentido en que su densidad electrónica radial, prácticamente no varía, independientemente de que se encuentren en su estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo. Por el contrario, los electrones de valencia son muy sensibles al entorno del átomo y su densidad de carga varía considerablemente según esté aislado en su estado fundamental, para formar parte del sólido o cuando varíe la configuración de átomos del sólido.

En consecuencia, usualmente se consideran los electrones de valencia y los iones de la red como constituyentes independientes del sólido [12]. Esta es una primera

aproximación para disminuir un poco la complejidad del problema representado en el hamiltoniano (1). En estas condiciones, el hamiltoniano del sólido consiste de la energía cinética de todos los electrones de valencia y de todos los iones, y de la energía asociada con todas las interacciones entre esas partículas. De manera que el hamiltoniano (1) se transforma en la siguiente expresión, que se escribe en una forma más compacta,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{r_k\}) + \hat{T}_i(\{R_l\}) + \hat{H}_{e-e}(\{r_k\}, \{r_{k'}\}) + \hat{H}_{i-i}(\{R_l\}, \{R_{l'}\}) + \hat{H}_{e-i}(\{r_k\}, \{R_l\}) \quad (2).$$

Con $\{r_k\} = \{r_1, \dots, r_n\}$, las posiciones de los electrones de valencia y

$\{R_l\} = \{R_1, \dots, R_N\}$ las posiciones de los iones.

En principio, todas las propiedades del sistema se pueden encontrar solucionando la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3)$$

Donde ψ_m es la m-ésima función de onda con valor propio de energía E_m . Teniendo en cuenta el grado de complejidad de la ecuación (3), no es posible resolverla directamente; porque estamos tratando con un sistema multicompuesto de muchas partículas interactuantes entre sí, de tal forma que la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos puesto que existen correlaciones coulombianas que mezclan o acoplan las coordenadas. Es decir, la ecuación (3) no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Necesitamos por lo tanto otra aproximación: la aproximación de Born-Oppenheimer, que propone separar el movimiento electrónico del movimiento iónico, justificándose en el hecho que los electrones y los iones tienen masas muy diferentes. La masa de los electrones es mucho menor que la de los iones ($m_e \ll m_i$) y por ende se mueven más rápido que los iones ($v_e \gg v_i$), en otras palabras los electrones ven a los iones como inmóviles. Esta aproximación permite tratar el problema del sólido cristalino como dos problemas desacoplados: el movimiento de los electrones en presencia de iones como si estuvieran fijos en una cierta configuración $\{R_l\}$, y el movimiento de los iones en un campo electrónico promedio. Al movimiento de los electrones solo le interesa la configuración instantánea de los iones. En principio, especificada una configuración de los iones $\{R_l\}$, es posible adoptar para los electrones una ecuación de Schrödinger de la forma:

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_{e-i})\psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_e \psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (4)$$

El punto y coma (;) significa que el problema está definido en una configuración de los iones fijos. $E_e = E_e(\{\mathbf{R}\})$ son los valores propios de los electrones para una configuración dada del sistema de iones; proporcionan una contribución de los electrones a la energía potencial de los iones y definen las curvas de energía potencial necesarias para describir el movimiento de los iones. $\psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ Es la función de onda electrónica como una función solo de $\{\mathbf{r}\}$ y con $\{\mathbf{R}\}$ como parámetro, lo que supone que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial estacionario creado por los iones. Estas funciones de onda para cada configuración de los iones, $(\{\mathbf{R}\})$, forman un conjunto completo y son ortonormales de manera que constituyen una base. De esta forma, las funciones propias, $\Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, del problema completo (3) se pueden escribir como combinaciones lineales de las funciones electrónicas:

$$\Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \varphi_i^n(\mathbf{R}) \psi_e^n(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (5).$$

Los coeficientes $\varphi_i^n(\mathbf{R})$ dependen de la configuración de los iones. Para determinar los coeficientes de la expansión o para saber que la ecuación es obedecida por estos coeficientes, se reemplaza (5) en (3) y despreciando los términos de acoplamiento se obtiene la ecuación que describe el movimiento de los iones,

$$(\hat{H}_i + E_e^n(\{\mathbf{R}\})) \varphi_i^n(\mathbf{R}) = E_i^n \varphi_i^n(\mathbf{R}) \quad (6).$$

Puesto que el movimiento de los iones es mucho más lento que el movimiento de los electrones, los iones van a experimentar un potencial promedio debido a los electrones. La energía total del sistema completo, es la suma de la energía de los electrones y la energía resultante de la ecuación iónica.

1.1 Teoría del Funcional Densidad (DFT).

La Teoría del Funcional Densidad [3] es un formalismo que permite reemplazar exactamente el problema de un gas de electrones fuertemente interactuante por un problema de partículas independientes moviéndose en un potencial efectivo no local. Como método de primeros principios, necesita conocer básicamente el número atómico y la masa atómica de los átomos presentes en el sistema. Utilizando la Teoría

del Funcional Densidad podemos realizar cálculos de energía total que nos permitan hacer el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los sólidos cristalinos. Esta teoría quedó completamente establecida con los trabajos realizados por Hohenberg-Kohn (1964) [13] y Kohn-Sham (1965) [14] y a partir de ese momento se convierte en uno de los métodos de mayor precisión y de mayor uso, para estudiar sistemas electrónicos complejos.

1.2 Teorema de Hohenberg y Kohn.

El trabajo de Hohenberg-Kohn [13] se sintetiza en dos teoremas:

Teorema 1: Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base, $\rho(\mathbf{r})$, de un sistema de muchos electrones y el potencial externo v_{ext} .

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

Corolario: El valor esperado de cualquier observable del estado base es una funcional única de la densidad electrónica del estado base.

Esto es, $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]$ (7)

Estos dos enunciados garantizan que las propiedades del estado fundamental de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo, son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

Teorema 2: Sea el operador hamiltoniano \hat{H} , el funcional de energía total del estado base $E_{\text{vext}}[\rho]$ tiene la forma

$$E_{\text{vext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (8)$$

Donde $F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle$ es universal para todo sistema electrónico. El valor mínimo del funcional $E_{\text{vext}}[\rho]$ corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo v_{ext} .

De los anteriores enunciados se observa que conociendo la densidad electrónica del estado base del sistema, ρ , correspondiente a un potencial externo particular, v_{ext} , se tendría entonces un conocimiento completo del sólido cristalino en dicho estado. Esto lleva, posteriormente, a Kohn y Sham [14] a escribir un funcional de la energía

electrónica que generalmente se conoce con el nombre de funcional de energía Kohn-Sham:

$$E[\rho] = E_{\text{EK}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + E_{\text{EXT}}[\rho] + E_{\text{ion-ion}} \quad (9)$$

Donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica que minimiza $E[\rho]$, $E_{\text{EK}}[\rho]$ es la energía cinética de los electrones, $E_{\text{H}}[\rho]$ es la energía de repulsión coulumbiana entre electrones, $E_{\text{XC}}[\rho]$ es la energía de correlación-intercambio, $E_{\text{EXT}}[\rho]$ es la energía de interacción ion-electrón, $E_{\text{ion-ion}}$ es la energía de interacción ion-ion. Dentro del formalismo DFT es necesario escribir un conjunto de funciones de onda ψ_i de tal forma que se haga mínimo el funcional de energía Kohn-Sham; estas funciones ψ_i son las soluciones autoconsistentes de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Dónde:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i \psi_i^* \quad (11)$$

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (12)$$

Este es el potencial de Hartree de los electrones.

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (13)$$

Este es el potencial de correlación-intercambio.

De los términos del funcional de Kohn-Sham, $E_{\text{XC}}[\rho]$ es el único que no se conoce en forma exacta. Solo se conoce su dependencia de la densidad electrónica, para el caso de un gas de electrones uniforme.

Se han hecho muchas aproximaciones para $E_{\text{XC}}[\rho]$, para nuestro caso utilizamos las parametrizaciones utilizadas por John P. Perdew y Yue Wang (L.S.D.A.) [8] (en el paquete Wien2k aparece reseñado LSDA, pero como los compuestos estudiados no son magnéticos cuando aparece la opción en la plataforma se elige sin spin

polarizado, reduciéndose ésta a LDA) y bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA) John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof, P.B.E. (1996) [9] y Zhigang Wu y R.E. Cohen, Wu-Cohen (2006) [10], que son las que están contenidas en el paquete computacional Wien2k. A continuación las comentamos brevemente.

1.3 Aproximación de densidad local con spin polarizado (LSDA)

Para el LSDA John P. Perdew y Yue Wang [8] propusieron una representación analítica y simple de la energía de correlación \mathcal{E}_c para un gas uniforme de electrones, como una función del parámetro de densidad r_s y de la polarización relativa de spin ξ .

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_c(r_s, \xi) \quad (14).$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4} \pi (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \right]^{1/3} \quad (15).$$

$$\xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (16).$$

Donde

n_{\uparrow} , densidad electrónica arriba

n_{\downarrow} , densidad electrónica abajo.

Además todas las ecuaciones están expresadas en unidades atómicas:

$$e^2 = \hbar = m = 1 \quad (17).$$

La energía de correlación tiene diferentes expansiones dependiendo de los valores de r_s y ξ .

Para ξ pequeños [15-18].

$$\mathcal{E}_c(r_s, \xi) = \mathcal{E}_c(r_s, 0) + \frac{1}{2} \alpha_c(r_s) \xi^2 + \dots \quad (18).$$

Para r_s pequeños o altas densidades;

$$\mathcal{E}_c(r_s, \xi) = C_0(\xi) \ln r_s - C_1(\xi) + C_2(\xi) r_s \ln r_s - C_3(\xi) r_s + \dots \quad (19).$$

Para valores grandes de r_s o pequeñas densidades:

$$\mathcal{E}_c(r_s, \xi) = -\frac{d_0(\xi)}{\gamma_s^P} + \frac{d_1}{\gamma_s^{2P-1/2}} + \dots \quad (20)$$

La energía de correlación exacta se tiene para $P = 1$. El mismo exponente es asumido por U. von Barth y L. Hedin [19], S. H. Vosko, L. Wilk [20] y L. A. Cole y J. P. Perdew, manteniéndose dentro de la aproximación aleatoria (RPA), pero ellos encontraron que dentro esta aproximación el correcto valor de P es $3/4$. Este descubrimiento ha dado lugar para considerar la representación analítica de $\mathcal{E}_c(r_s, \xi)$.

Dentro del RPA, aseveraron ellos, que tal representación definitivamente es más exacta que Vosko-Wilk-Nusair [15] y Cole-Perdew [20], los cuales toman $P=1$. Además de la aproximación aleatoria ajustaron las funciones de Green de Montecarlo en los resultados de Ceperly y Alder, como en las anteriores parametrizaciones de Vosko-Wilk-Nusair o, Perdew y Zurker. Mientras que confirmaron la exactitud práctica de estas parametrizaciones evitaron algunos problemas menores de ellas; concluyendo que la forma analítica de la energía de correlación $\mathcal{E}_c(r_s, \xi)$ es simple y útil.

El paquete computacional Wien2k tiene incorporado el LSDA, que se utiliza para materiales magnéticos, pero también tiene la opción de utilizar simplemente LDA, para materiales no magnéticos que fue el que utilizamos en nuestros cálculos ya que los compuestos no presentan tales propiedades.

1.4 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Una manera de mejorar el funcional dado en LDA es considerando que la contribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal no sólo depende de la densidad local sino que también depende del gradiente de la densidad. A esta aproximación se le conoce como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA: Generalized Gradient Approximation). En esta aproximación, el funcional de intercambio y correlación es de la forma,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (21)$$

Para el funcional $F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ existen varias parametrizaciones numéricas y en este trabajo se empleó la denominada PBE96 desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof [21]. La GGA ha mostrado ser más eficiente que LDA ya que presenta una

mejora sustancial en los cálculos de las propiedades del estado base de átomos, moléculas y sólidos; presenta mejores resultados que LDA para los parámetros de red de metales alcalinos y 3d, pero los sobreestima para sistemas 5d y semiconductores. Subestima el gap en un factor de aproximadamente 1 en aislantes y semiconductores. Mejora la energía de cohesión en semiconductores y aislantes en comparación con los resultados LDA [22]. Bajo esta aproximación se realizaron las dos siguientes parametrizaciones

1.5 Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)

John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof [9], autores de esta parametrización detectaron algunos problemas de los que adolecía LSDA, tales como:

- La derivación contiene muchos detalles.
- La función analítica de corte f , utilizada, ajustada a los resultados numéricos es complicada
- La función f depende de muchos parámetros.
- Los parámetros no están bien determinados [23], conduciendo a falsos potenciales de intercambio y correlación $\frac{\partial E_{xc}}{\partial n_{\sigma}(\mathbf{r})}$, para pequeños y grandes gradientes de densidades de pocas dimensiones [24,25], lo cual puede complicar la construcción de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), basado en pseudopotenciales electrón-ion.
- Reduce la expansión del gradiente de segundo orden para densidades que varían muy lentamente o son muy pequeñas [26-29].

Estas fallas se solucionaron con una simple derivación de un nuevo funcional GGA en el cual todos los parámetros son constantes fundamentales [30].

La energía de intercambio y correlación propuesta por John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof es de la forma:

$$E_c^{GGA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)] \quad (22)$$

Donde r_s es el radio de Seitz.

$$n = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$$

$$\xi = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n}, \xi \text{ es la polarización relativa de spin y}$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}, \text{ es un gradiente de densidad con}$$

$$\phi(\xi) = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2}; \text{ Factor de ajuste spin}$$

$$K_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}, \text{ numero de onda de detección Thomas Fermi}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

La aproximación GGA propuesta de esta forma mantiene las funciones corregidas por el LSDA, y las combina con las funciones energéticamente más importantes de gradientes corregidos no localmente.

1.6. Wu-Cohen.

Zhigang Wu y R. E. Cohen [10] centraron su estudio en la energía de intercambio (E_x^{GGA}), basándose en el hecho de que esta es más grande que la energía de correlación en los más de los casos. Esta energía está definida como:

$$E_x^{GGA} = \int n \epsilon_x^{unit}(n) F_x(s) d^3r \quad (23)$$

Donde la densidad de energía de intercambio de un gas uniforme de electrones está dado por

$$\epsilon_x^{unit}(n) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

La función de prueba que propone el PBE para F_x es:

$$F_x = 1 + \kappa + \frac{\kappa}{1 + \left(\frac{x}{\kappa}\right)} \quad (24)$$

Donde $\kappa = 0.804$, con este valor se asegura que se cumpla el límite Lieb-Oxford.

$$x = \mu s^2; \mu = 0.21951 \quad (25)$$

Sostienen que la elección de μ hecha por PBE viola la expansión del gradiente de Svendsen y von Barth [31] para sistemas cuyas densidades varían muy lentamente:

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} p + \frac{146}{2025} q^2 - \frac{73}{405} qp + Dp^2 + O(\nabla^6) \quad (26)$$

Donde $p = s^2$, $q = \frac{\nabla^2 n}{[4(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}]}$, es el gradiente reducido de segundo orden y $D=0$ en la mejor estimación numérica.

Wu-Cohen proponen para x de (30) el siguiente valor de prueba

$$x = \frac{10}{81} s^2 + \left(\mu - \frac{10}{81} \right) s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4) \quad (27)$$

Donde el parámetro c recupera el parámetro de cuarto orden de la ecuación (32) para s pequeño.

Para una buena aproximación de q , para densidades que varían muy lentamente es:

$$q \approx \frac{2}{3} p, \quad c = \frac{146}{2025} \left(\frac{2}{3} \right)^2 - \frac{73}{405} * \frac{2}{3} + \left(\mu - \frac{10}{81} \right) = 0.0079325 \quad (28)$$

A través de cálculos para dieciocho materiales Zhigang Wu y R.E. Cohen [10] verificaron que su potencial (WC), es muy simple, no tiene parámetros empíricos y es ideal para cálculos de primeros principios; además para átomos, moléculas y sólidos es más exacto que el PBE.

1.7 Métodos de ondas planas aumentadas y linealizadas (FP- LAPW)

El método LAPW [11] es un método para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado base, energía total y los valores propios de un sistema de muchos electrones introduciendo una base, la cual es especialmente adaptada al problema. Esta adaptación es lograda al dividir la celda unitaria en dos regiones: la región **1** formada por esferas atómicas no traslapadas, centradas en los sitios atómicos y una región **2**, llamada intersticial (ver figura 1). En estas dos regiones se usan bases diferentes.

Para la región **1** que está dentro de las esferas atómicas, de radio R_t , se usa una combinación lineal de funciones radiales por unos armónicos esféricos $Y_{lm}(r)$

$$\Phi_{\kappa_n} = \sum_{lm} [A_{lm,\kappa_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,\kappa_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (29)$$

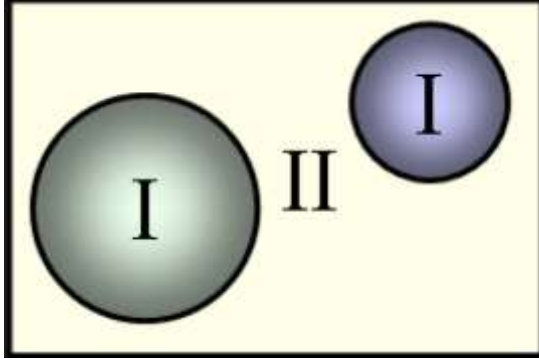


Figura 1. División de la celda unitaria en regiones 1 y 2, en el método LAPW.

Donde $u_l(r, E_l)$ es (en el origen) una solución regular de la ecuación de Schrödinger para una energía E_l (escogida generalmente en el centro de la correspondiente banda de energía tipo I) y la parte esférica del potencial dentro de la esfera; $\dot{u}_l(r, E_l)$, es la derivada de u_l , para el mismo valor de energía E_l . Una combinación lineal de estas dos funciones constituye la linealización de la función radial; los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son funciones de κ_n determinados mediante la exigencia de que esta función base sea igual a cada onda plana correspondiente en la zona intersticial; u_l y \dot{u}_l se obtienen utilizando integración numérica de la ecuación radial de Schrödinger en un enmallado radial dentro de la esfera.

Para la región intersticial se usa una expansión de ondas planas:

$$\Phi_{\kappa_n} = \frac{1}{\sqrt{W}} e^{i \vec{\kappa}_n \cdot \vec{r}} \quad (30)$$

Donde $\vec{\kappa}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$; donde \vec{K}_n son los vectores de la red recíproca y \vec{k} son los vectores de onda de la primera zona de Brillouin. Cada onda plana es aumentada por una función de tipo atómica en cada esfera atómica.

Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en este conjunto base combinado de LAPW de acuerdo con el método variacional lineal.

$$\psi_{\kappa} = \sum_n c_n \phi_{\kappa n} \quad (31)$$

Los coeficientes c_n son determinados mediante el principio variacional de Rayleigh-Ritz. La convergencia de este conjunto base es controlada mediante el parámetro de corte $R_{mt} K_{max}$, comprendido entre 6 y 9, donde R_{mt} es el radio de la esfera atómica más pequeña y K_{max} es la magnitud del vector K más largo usado en 31.

Con el objetivo de mejorar la linealización y hacer posible un tratamiento consistente entre los estados de valencia y los estados de core en una ventana de energía, podemos agregar funciones bases adicionales. Estos son llamados orbitales locales y consisten en una combinación lineal de dos funciones radiales para dos energías diferentes (por ejemplo energías 3s y 4s) y una energía derivativa (que no es una de estas energías).

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{r}) \quad (32)$$

Los coeficientes A_{lm} , B_{lm} , C_{lm} son determinados bajo el requerimiento de que ϕ_{lm}^{LO} pueda ser normalizada y en la frontera de la esfera tener valor y pendiente cero. En su forma general el método expande el potencial de la siguiente forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r}) \quad (33)$$

Donde \vec{r} se encuentra en el interior de la esfera, región 1.

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (34)$$

Donde \vec{r} se encuentra en la zona intersticial (región 2) y análogamente las densidades de carga. Si se tomarán únicamente las componentes $l = 0$ y $m = 0$ en la ecuación (33) y $G = 0$ en la ecuación (34) se tendría la aproximación 'muffin-tin', denominada así por la similitud gráfica con el tipo de molde que lleva su nombre; dicho procedimiento corresponde a tomar un promedio dentro de la esfera y un volumen promedio en la región intersticial, imponiendo así aproximaciones de forma para el potencial. Un procedimiento más general que no impone restricciones de forma en el potencial, se denomina 'Full Potential' debido a que considera componentes

adicionales en las expansiones dadas en las ecuaciones (33) y (34); de este último grupo hace parte el método Full Potential-LAPW, el cual realiza expansión en ondas planas en la zona intersticial.

2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

A continuación describimos cada una de las cinco estructuras consideradas en el presente estudio.

2.1 Estructura Cloruro de cesio (CsCl)

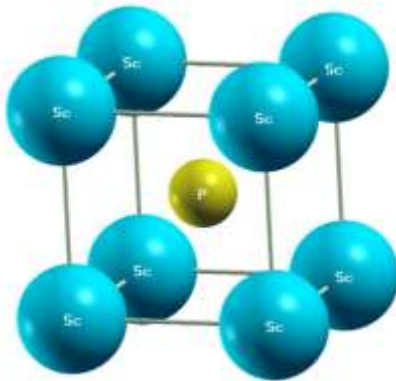


Figura 2 Estructura tipo CsCl

En esta estructura existe una molécula por celda primitiva, con átomos en los vértices $(0, 0, 0)$ y en las posiciones centradas en el cuerpo $(1/2, 1/2, 1/2)$ de la red espacial cúbica simple y pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Cada átomo puede considerarse como el centro de un cubo de la clase opuesta, de forma que el número de vecinos más próximos o número de coordinación es ocho. La celda primitiva en el espacio recíproco es también una red cúbica simple, con constante de red $2\pi/a$. La primera zona de Brillouin para esta celda en el espacio recíproco se muestra en la figura 2

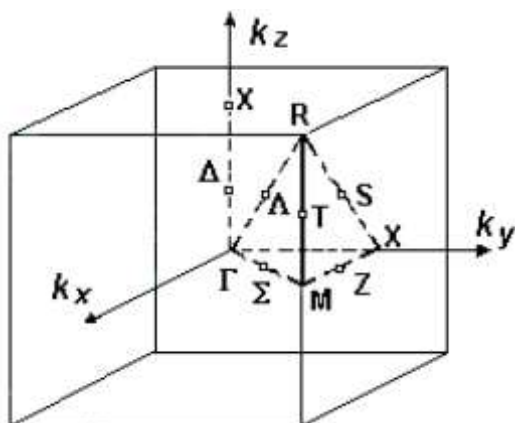


Figura 3 Primera Zona de Brillouin para la estructura cúbica simple

2.2 Estructura Cloruro de sodio (NaCl)

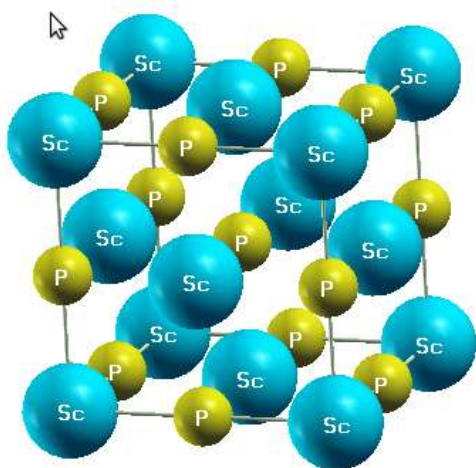


Figura 4 Estructura tipo NaCl

Na	0,0,0	1/2,1/2, 0	1/2, 0, 1/2	0, 1/2, 1/2
Cl	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 0, 0	0,1/2, 0	0,0,1/2

Tabla 1. Posiciones ocupadas por los átomos en la estructura NaCl

Esta estructura está basada en un empaquetamiento cúbico compacto (centrado en las caras) de los aniones y en el que los cationes ocupan todos los huecos octaédricos; los átomos de cada especie ocupan las posiciones mostradas en la tabla 1. Pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. La interpretación opuesta es igualmente válida. En cada celda unidad los iones del tipo A ocupan los vértices y los centros de las caras del cubo, mientras que los iones del tipo B se sitúan en los centros de las

aristas y en el centro del cubo. Cada ión de un signo está rodeado de seis iones de signo contrario; por lo que el número de coordinación del catión y del anión es seis. Se dice que la estructura presenta coordinación (6,6), es decir, los seis iones de signo contrario que rodean a un ión central, se disponen en forma octaédrica.

La celda primitiva en el espacio recíproco es una red cúbica centrada en el cuerpo. La primera zona de Brillouin para esta celda en el espacio recíproco es el octaedro truncado que se muestra en la figura 4.

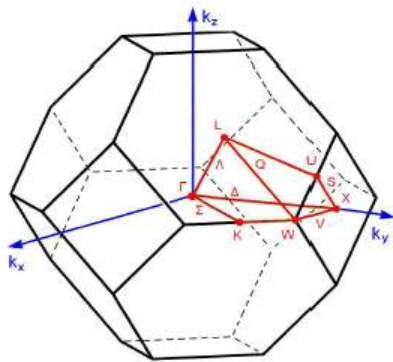


Figura 5. Primera zona de Brillouin para la estructura Cloruro de Sodio. Se muestran los puntos y caminos de alta simetría.

2.3 Estructura Blenda de cinc (ZnS)

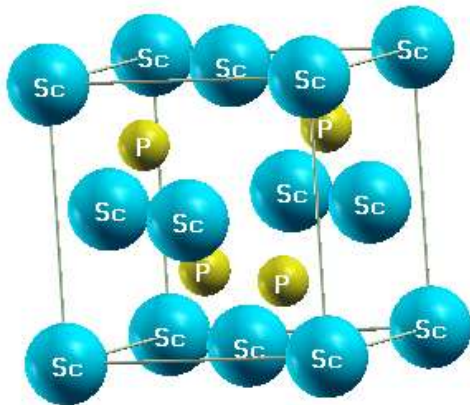


Figura 6. Estructura tipo ZnS

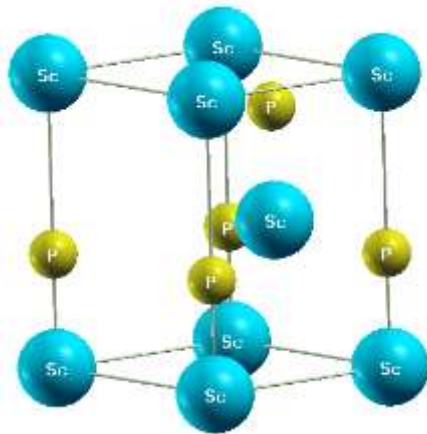
Zn	0, 0, 0	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0
S	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$

Tabla 2. Posiciones ocupadas por los átomos en la estructura ZnS

Esta estructura está basada en un empaquetamiento de la especie A de tipo cúbico centrado en las caras en las que los elementos de la especie B ocupan la mitad de los huecos tetraédricos; los átomos ocupan los espacios mostrados en la tabla 2. La coordinación es (4,4). Consiste en dos estructuras cúbicas centradas en la cara (FCC), desplazada una respecto a la otra un cuarto de diagonal principal. Pertenece al sistema cúbico y al grupo espacial $F 4 3 m$.

Por ser la red primitiva una celda FCC, aplican las mismas consideraciones que para la estructura NaCl, en cuanto a la celda en el espacio recíproco y su primera zona de Brillouin.

2.4 Estructura Wurzita.



Sc	P
0,0,0	0,0,u
1/3,2/3,1/2,	1/3,2/3,u+1/2

Figura 7. Estructura tipo Wurzita

Es una de las formas cristalinas del ZnS se basa en un empaquetamiento hexagonal de la especie A; en el que la especie B ocupa la mitad de los huecos tetraédricos la coordinación es (4,4). Su celda unidad está formada por cuatro átomos, dos de cada especie; posee un parámetro interno u , cuyo valor típico es 0.375 (u es el parámetro definido como la longitud de enlace anión-catión en la dirección del eje $[0001]$); el cociente c/a es 1.63.

La celda primitiva en el espacio recíproco es también una red hexagonal, sólo que con una rotación de ejes. La primera zona de Brillouin para esta celda en el espacio recíproco se muestra en la figura 7 y corresponde a un prisma hexagonal.

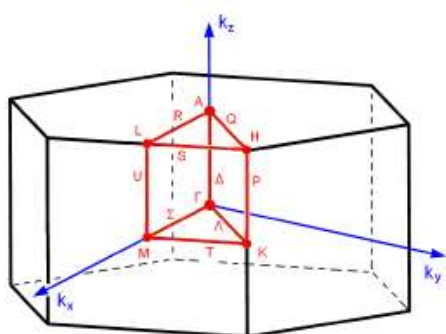
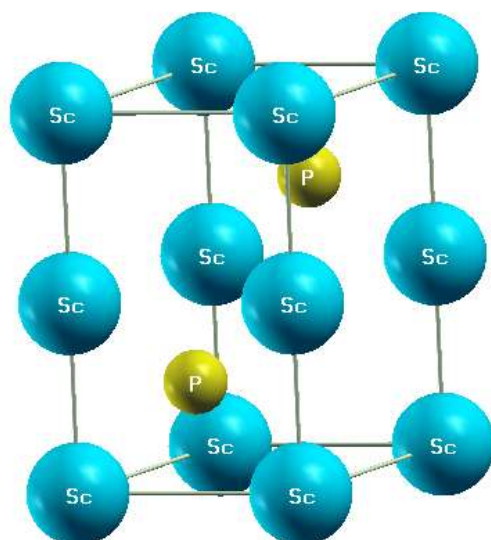


Figura 8. Primera zona de Brillouin para una estructura wurzita. Se señalan los puntos y caminos de alta simetría.

2.5 Estructura Arseniuro de níquel (NiAs)



Sc	P
0,0,0	0,0,1/2
2/3,1/3,1/4	1/3,2/3,3/4

Figura 9. Estructura tipo NiAs

La estructura tipo arseniuro de níquel se describe como un empaquetamiento hexagonal compacto de la especie A (aniones), con todos los huecos octaédricos ocupados por la especie B (cationes). Es una estructura de estequiometría 1:1. La coordinación de los cationes es octaédrica y la de los aniones es igualmente de seis, pero con una geometría de prisma de base triangular: es una estructura de coordinación (6,6). La geometría de coordinación de los aniones es fácil de apreciar considerando el anión situado en el centro de la base del prisma hexagonal, este anión está rodeado de tres cationes en su propia celda formando un triángulo equilátero, y por otros tres, igualmente dispuestos y orientados, en la celda contigua.

La estructura tipo arseniuro de níquel está íntimamente relacionada con la del cloruro de sodio, y solo difieren en el tipo de empaquetamiento compacto de sus aniones.

Por ser la red primitiva una celda hexagonal, aplican las mismas consideraciones que para la estructura wurzita, en cuanto a la celda en el espacio recíproco y su primera zona de Brillouin.

3. Condiciones de cálculo y metodología.

3.1. Condiciones para los cálculos de energía total

Las propiedades de los materiales se pueden investigar realizando cálculos de energía total y de estructura electrónica basados en la Teoría del Funcional Densidad. Para tal efecto realizamos cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas para los compuestos ScP, YP, ZrP, en las estructuras cristalinas CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y Wurzita; con los potenciales LDA, PBE y WC. Los compuestos en referencia incluyen los elementos P, Sc, Y, Zr con números atómicos respectivos 15, 21, 39 y 40, ubicados en la tabla periódica en los grupos VA, IIIB, IIIB y IVB respectivamente. Sus configuraciones electrónicas son:

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$

Zr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$

Los cálculos de energía total se realizaron con la Teoría del Funcional Densidad (DFT) y usando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW), en la forma que esta implementado en el paquete computacional Wien2k. Con este paquete se realizaron los cálculos de energía total para conocer las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos ScP, YP, ZrP, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC. La energía que separa los estados de valencia de los estados de core se tomó como - 7.0 Ry. Se usó $l_{\max} = 10$, como el máximo valor del momento angular l para expandir la función de onda dentro de las esferas atómicas. Con el fin de lograr la convergencia de los valores propios de la energía, las funciones de onda en la región intersticial se expanden en ondas planas hasta el valor de corte, $K_{\max} R_{\text{mt}} = 10.0$. Este corte de las ondas planas representa el producto del mayor vector de la red recíproca, K_{\max} , en la base LAPW con el radio más

pequeño de la esfera atómica, R_{mt} . El criterio de convergencia en energía para los ciclos autoconsistentes fue de 0,0001 Ry, con un parámetro de mezclado para las densidades de 0.2. Para la expansión del potencial en la región intersticial, se consideró $G_{max} = 12$. La elección de los valores de radio muffin-Tin (R_{mt}) para las esferas están condicionados para que no haya traslapamiento de estas. Variando la distancia entre esferas se modifica la convergencia debido al tamaño de la base de ondas planas en la zona intersticial. Los radios muffin-Tin (R_{mt}) utilizados para los elementos P, Sc, Y, Zr son respectivamente 1.65 Å, 1.75 Å, 1.80 Å y 1.71 Å.

Para los tres compuestos en las estructuras CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita se utilizaron respectivamente 56, 72, 48, 116 y 60 puntos-k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.

En todos los casos, para expresar la energía total de equilibrio E_0 , se escogió como cero de la energía la suma de las energías por tipo de átomo dada por el WIEN2k en el archivo caso outpust.

3.2 Metodología.

Para obtener las propiedades de cada estructura en el estado base, para cada compuesto y en cada potencial, se hizo el cálculo de la energía total como una función del volumen de la celda unitaria. Las propiedades estructurales del estado base de los fosfuros bajo estudio, se obtienen a partir de la minimización de la energía de la estructura cristalina con respecto a los parámetros estructurales (de red e internos).

Para cada uno de los compuestos binarios en las estructuras CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita y en cada potencial, se calculó inicialmente la energía total para un valor de referencia del parámetro de red a través del ciclo autoconsistente, que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham y luego se realizó el mismo cálculo para otras constantes de red distintas, con valores mayores y menores al valor del parámetro de referencia. Lo que indica una variación del volumen de la celda por medio de una expansión y compresión uniforme de la red, manteniendo las posiciones atómicas relativas.

Con los resultados de cada cálculo se construye una curva de energía contra volumen para cada fase estructural. Además en la estructura NiAs se optimizó el parámetro c/a , a partir de su valor teórico (1.25) y en la estructura wurzita se optimizaron el parámetro

interno u , a partir del valor teórico 0.375 y la razón c/a , a partir del valor teórico 1.63. Esto se logró variando la constante de red a y manteniendo constantes los valores particulares de c/a y u . Con el volumen obtenido se optimizó el parámetro interno u a partir de su valor teórico, manteniendo fijos el volumen de la celda y la razón c/a inicial. Esta optimización se llevó a cabo realizando el cálculo de energía total para u teórico, mediante el ciclo autoconsistente de Kohn-Sham; e inmediatamente se efectuó el mismo tipo de cálculo para los distintos u mayores y menores al valor teórico. Los puntos calculados (E ; u) se ajustan a una función polinomial, donde los coeficientes de ajuste se determinan por el método de mínimos cuadrados y se obtiene el parámetro interno u_{eq} de equilibrio que minimiza la energía. Luego, mediante un procedimiento similar se optimiza la razón c/a , a partir de su valor inicial, manteniendo fijos el volumen de la celda y el parámetro interno de equilibrio u_{eq} ; de manera que los valores de a para cada c/a se obtienen de la expresión $a = \sqrt[3]{\frac{V}{[(c/a)\text{sen } 120]}}$

Para los compuestos considerados, en las diferentes estructuras y potenciales, se ajustan los puntos obtenidos (E ; V) a la ecuación de estado de Murnaghan [32] con el fin de obtener otros parámetros estructurales como el módulo de volumen B_0 , el volumen de equilibrio V_0 y consecuentemente la constante de red óptima a , la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión para el volumen de equilibrio B'_0 y la energía de equilibrio $E_0 = E(V_0)$:

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (35)$$

El módulo de volumen, B_0 , es una medida de la rigidez del cristal o de la energía requerida para producir en él una cierta deformación, y por lo tanto se expresa como el recíproco de la compresibilidad isotérmica $1/k$, la cual expresa el cambio relativo de volumen en respuesta a cambios de presión: $k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, el subíndice T indica que la temperatura se mantiene constante cuando se calcula la derivada [32].

Luego, para cada compuesto binario, se comparan las energías mínimas de las curvas ajustadas para las diferentes estructuras, con cada uno de los potenciales con el fin de determinar cuál de las estructuras es la más estable. Además se hace la comparación de las tres curvas más estables en cada uno de los potenciales.

Las propiedades electrónicas de cada compuesto se calculan a partir del análisis de las gráficas de la Densidad de estados (DOS: Density of States) y la estructura de bandas en la fase más estable.

4. Propiedades de los compuestos ScP, YP y ZrP

Presentamos a continuación los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos ScP, YP y ZrP, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC.

4.1 Propiedades estructurales de ScP con el potencial LDA.

La figura 10 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ScP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial LDA. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Sc y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 10 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

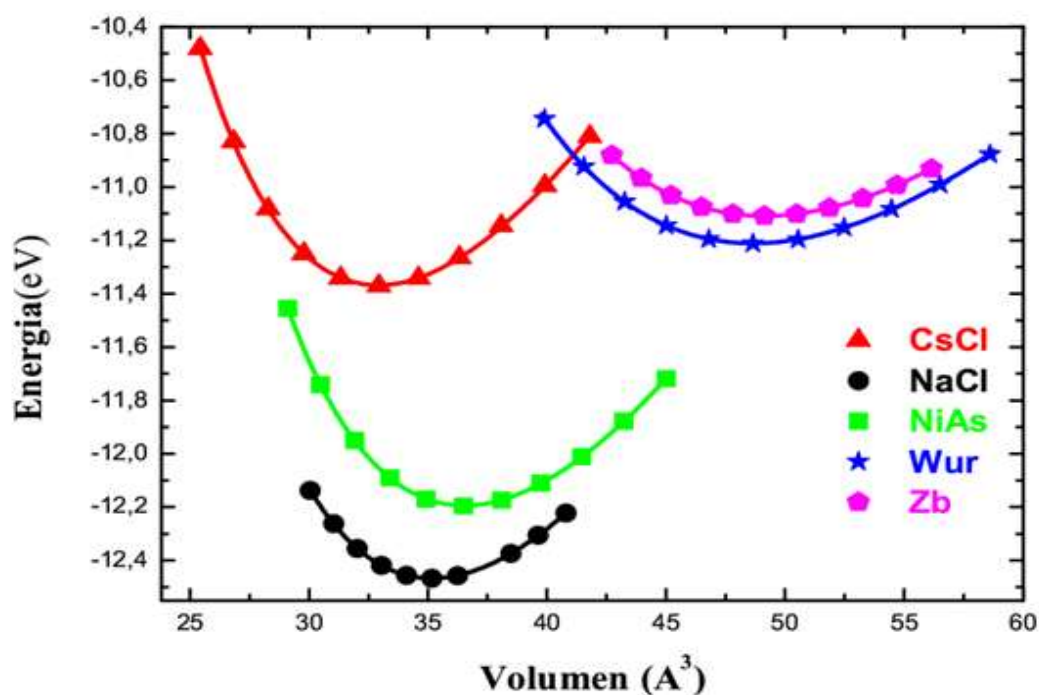


Figura 10. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, con el potencial LDA.

En la tabla 3 se reportan los parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-12.1445 eV) con una constante de red de 5.2007 Å, que es ligeramente menor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.312 \text{ \AA}$) [33], característica propia del potencial LDA y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (109.8400 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (\AA^3)	32.9143	35.1668	36.5313	49.1422	48.6508
a (\AA)	3.2048	5.2007	3.6476	5.8144	4.1334
E₀ (eV)	-11.3682	-12.4667	-12.1445	-11.1088	-11.2110
B₀ (GPa)	108.6800	109.8400	107.5400	69.7600	69.5600
B'₀	3.8715	3.8127	3.8305	3.6622	3.6014
c/a	-----	-----	1.7380	-----	1.5910
u	-----	-----	-----	-----	0.3860

Tabla 3. Parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.2 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial LDA.

4.2.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados para la estructura NaCl figura 11 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ScP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.2 eV, constituida básicamente por electrones *s* del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones *s* del escandio. La banda de valencia está comprendida entre -11.5 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 13.2 eV. Se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -11.5 eV y -9 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones *s* del fósforo y *s* del escandio; la segunda ventana comprendida entre -5 eV y 0 eV presenta dos picos en el primero entre -5 eV y -3 eV tienen una mayor contribución los electrones *p* de fósforo y *s* del escandio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones *p* del fósforo y *d* del escandio y con una menor contribución los *s* del escandio.

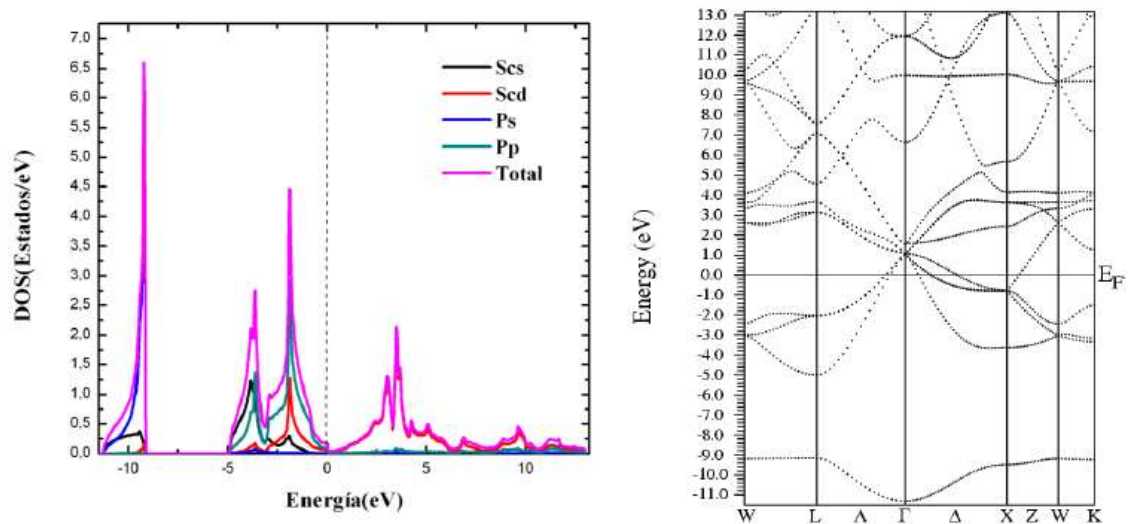


Figura 11. Izquierda: Densidad de estados del ScP en la fase NaCl, potencial LDA, en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ScP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales *s* del escandio y *p* del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9.2 eV, -4.0 eV y -2.0 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones *p* del fósforo y *d* del escandio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ScP en la fase NaCl con el potencial LDA

4.2.2. Estructura de bandas.

En la figura 11 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ScP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de la estructura con el potencial LDA. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene *k* a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.2 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones *s* del escandio. En el punto de alta simetría Γ en -11.2 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría W a la altura de 9.6 eV se forma un doblete y en el punto de alta simetría X a la altura de -0.8 eV se observa un triplete. Se observa que el compuesto ScP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ScP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(k)$ con el potencial LDA.

4.3 Propiedades estructurales de ScP con el potencial PBE.

La figura 12 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ScP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial PBE. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Sc y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 12 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

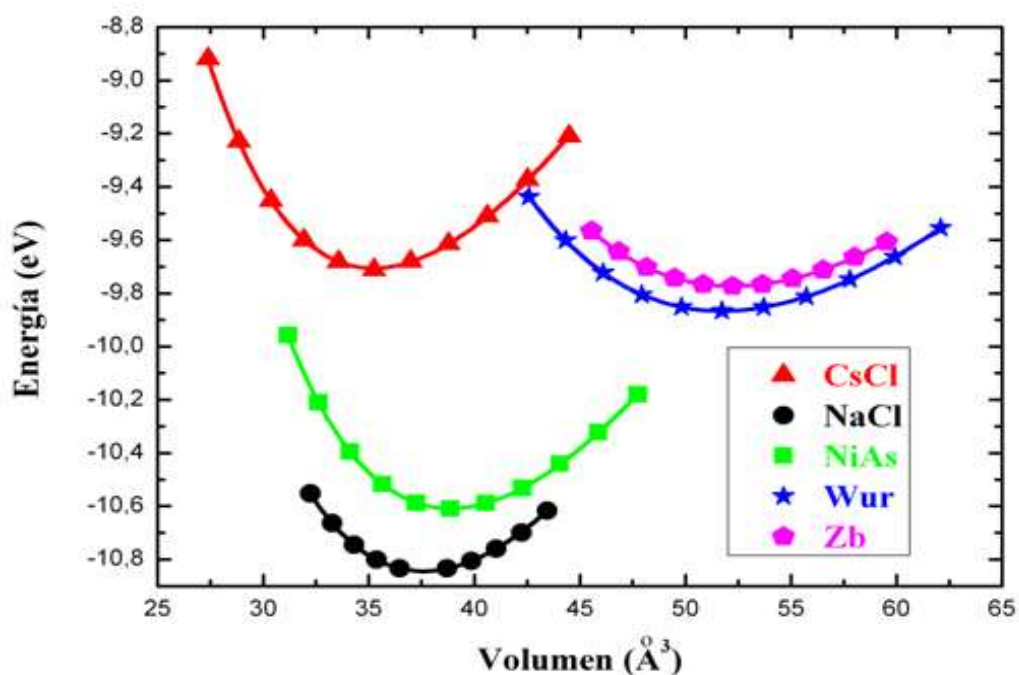


Figura 12. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.

En la tabla 4 se reportan los parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-10.8441 eV) con una constante de red de 5.3170 Å, que es ligeramente mayor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.312 \text{ \AA}$) [33], característica propia del potencial PBE y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (97.3100 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (\AA^3)	35.2221	37.5794	38.8763	52.2284	51.7332
a (\AA)	3.2782	5.3170	3.7291	5.9337	4.2180
E₀ (eV)	-9.7058	-10.8441	-10.6081	-9.7736	-9.8664
B₀(GPa)	94.4600	97.3100	94.1900	63.3900	62.9900
B'₀	3.8683	3.4567	3.8898	3.4308	3.5579
c/a	-----	-----	1.7310	-----	1.5930
U	-----	-----	-----	-----	0.3860

Tabla 4. Parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.4 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial PBE.

4.4.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 13 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ScP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.2 eV, constituida básicamente por electrones *s* del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones *s* del escandio. La banda de valencia está comprendida entre -11.2 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 16.2 eV. Se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -11.2 eV y -9 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones *s* del fósforo y *s* del escandio; la segunda ventana comprendida entre -5 eV y el nivel de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -5 eV y -3 eV tienen una mayor contribución los electrones *p* de fósforo y *s* del escandio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones *p* del fósforo y *d* del escandio y con una menor contribución los *s* del escandio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales *s* del escandio y *p* del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9.2 eV, -3.0 eV y -1.0 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones *p* del fósforo y *d* del escandio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ScP en la fase NaCl con el potencial PBE.

4.4.2. Estructura de bandas.

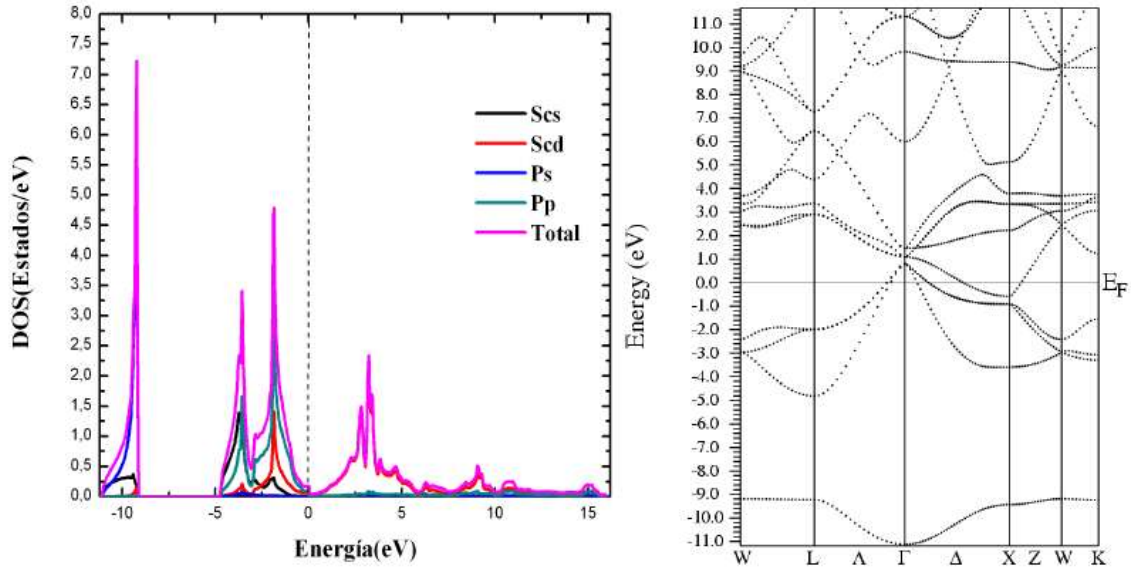


Figura 13. Izquierda: Densidad de estados del ScP en la fase NaCl, potencial, PBE en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ScP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En la figura 13 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ScP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de la estructura con el potencial PBE. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.2 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del escandio. En el punto de alta simetría Γ en -11.2 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría X a la altura de -0.8 eV se forma un doblete. Se observa que el compuesto ScP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ScP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(k)$ con el potencial PBE.

4.5. Propiedades estructurales ScP con el potencial WC.

La figura 14 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ScP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial PBE. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Sc y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 14 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

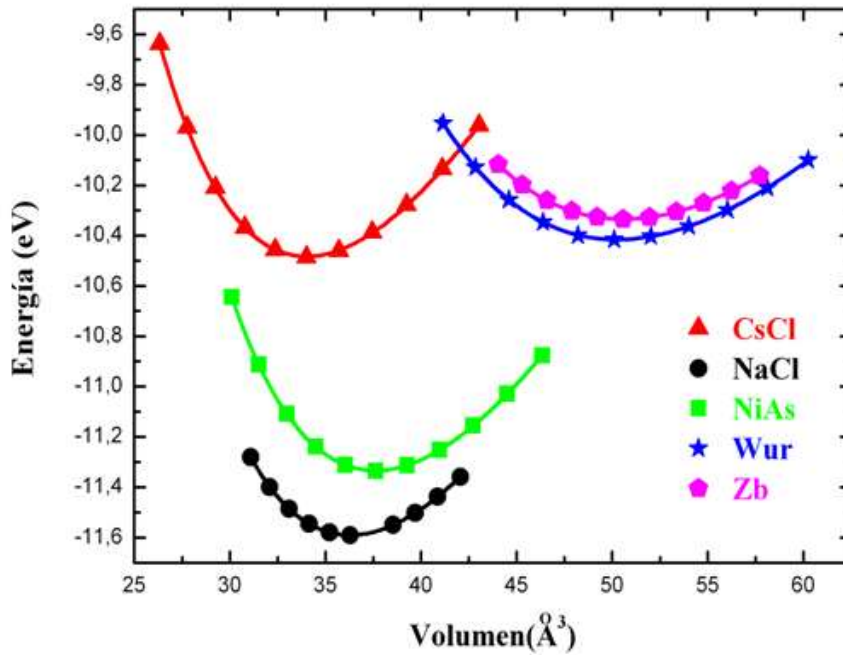


Figura 14. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ScP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.

En la tabla 5 se reportan los parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-11.5904 eV) con una constante de red de 5.2556 Å, que es ligeramente menor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.312 \text{ \AA}$) [33], pero es un valor comprendido entre el obtenido con el potencial LDA y el obtenido con el potencial PBE, característica propia del potencial WC y a la vez, tiene el mayor módulo de volumen (102.7600 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
$V (\text{\AA})^3$	34.0192	36.2925	37.6214	50.5808	50.2353

a (Å)	3.2402	5.2556	3.6858	5.8706	4.1760
E₀ (eV)	-10.4829	-11.5904	-11.3339	-10.3348	-10.4156
B₀ (GPa)	101.3300	102.7600	101.0100	66.6900	66.3000
B'₀	3.8817	3.8793	3.8895	3.5255	3.5421
c/a	-----	-----	1.7370	-----	1.5930
U	-----	-----	-----	-----	0.3860

Tabla 5. Parámetros estructurales del ScP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.6 Propiedades electrónicas de ScP con el potencial WC.

4.6.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 15 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ScP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.2 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del escandio. La banda de valencia está comprendida entre -11.5 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 11.7 eV; se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -11.5 eV y -9 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones s del fósforo y s del escandio; la segunda ventana comprendida entre -5 eV y la energía de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -5 eV y -3 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del escandio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones p del fósforo y d del escandio y con una menor contribución los s del escandio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del escandio y p del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9.2 eV, -3.2 eV y -0.8 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y d del escandio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ScP en la fase NaCl con el potencial WC.

4.6.2. Estructura de bandas.

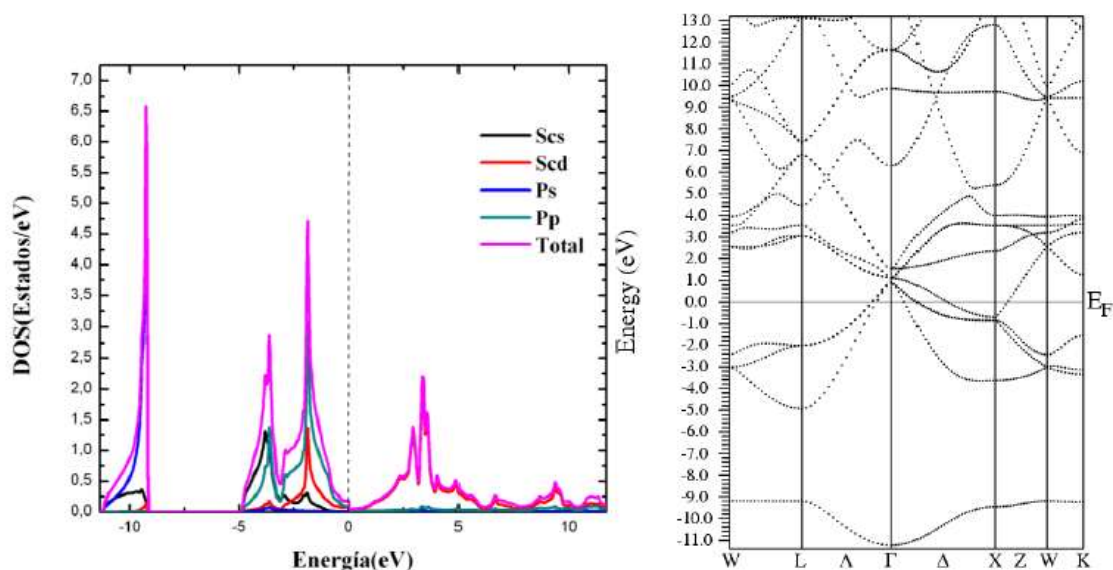


Figura 15. Izquierda: Densidad de estados del ScP en la fase NaCl, potencial, WC en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ScP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En la figura 15 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ScP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de la estructura con el potencial WC. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.2 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del escandio. En el punto de alta simetría Γ en -11.2 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría X a la altura de -0.8 eV se forma un doblete. Se observa que el compuesto ScP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ScP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(k)$ con el potencial WC.

Finalmente en la figura 16 presentamos las curvas de energía contra volumen en la fase más estable (NaCl) del ScP para cada potencial de intercambio y correlación. Los

valores del volumen y energía de equilibrio obtenidos con WC están comprendidos entre los obtenidos con LDA y PBE, presentándose una subestimación de los valores

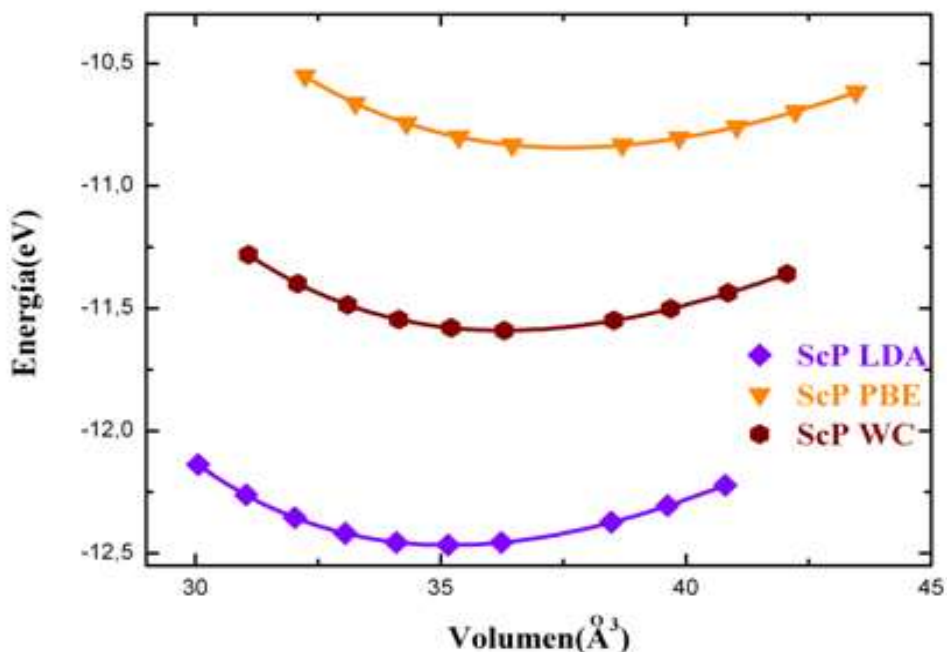


Figura 16. Graficas de la estructura NaCl del ScP en los potenciales LDA, PBE y WC.

con LDA y una sobrestimación con PBE. Lo anterior confirma la tendencia usual de los resultados obtenidos con estas tres parametrizaciones del potencial de intercambio y correlación. Como no se conocen reportes experimentales de la estructura cristalina estable de este compuesto, podemos inferir, según la tendencia de resultados con estos tres potenciales, que los datos experimentales estarían muy cerca de los valores obtenidos con el potencial de Wu-Cohen. [33].

4.7. Propiedades estructurales de YP con el potencial LDA.

La figura 17 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (YP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial LDA. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Y y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 17 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva

correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

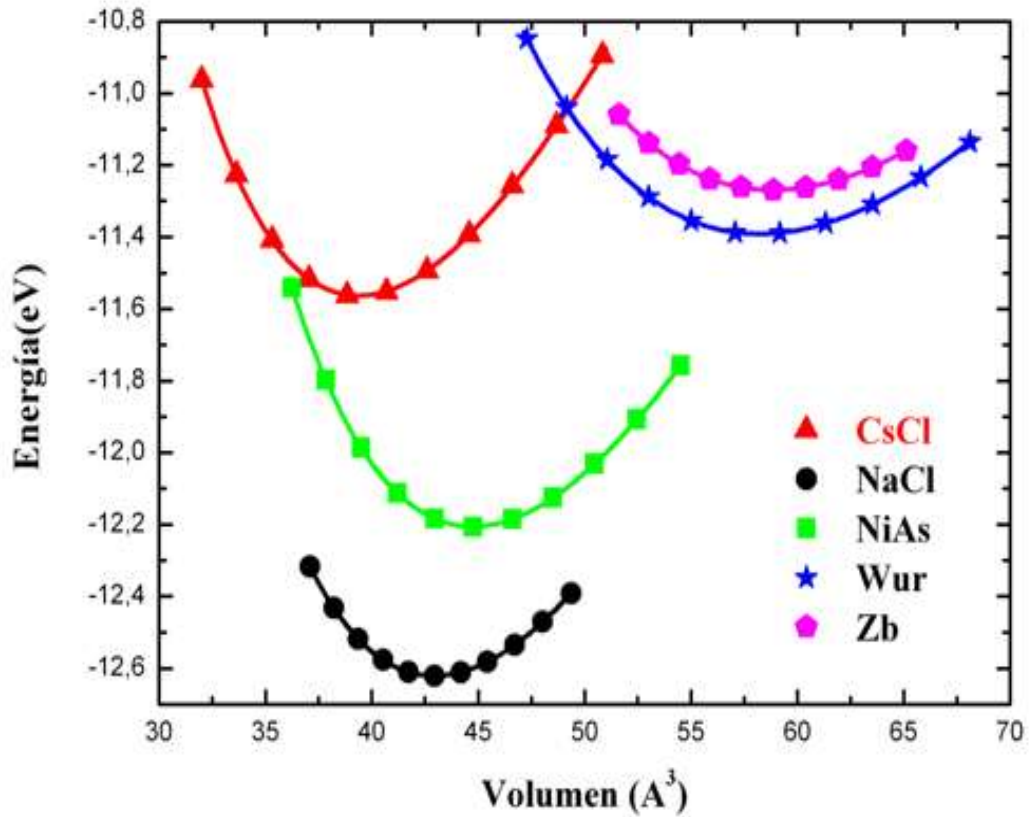


Figura 17. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial LDA.

En la tabla 6 se reportan los parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-12.6212 eV) con una constante de red de 5.5589 Å, que es ligeramente menor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.6610 \text{ \AA}$) [33], característica propia del potencial LDA y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (95.9400 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (\AA^3)	39.3872	42.9447	44.7536	58.8507	58.2158
a (\AA)	3.4024	5.5589	3.8945	6.1745	4.3853
E₀ (eV)	-11.5631	-12.6212	-12.2053	-11.2692	-11.3912
B₀ (GPa)	97.2900	95.9400	92.3200	61.4700	61.4400
B'₀	4.0302	3.8515	3.8821	3.6203	3.5324

c/a	-----	-----	1.7500	-----	1.5940
U	-----	-----	-----	-----	0.3860

Tabla 6. Parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.8. Propiedades electrónicas de YP con el potencial LDA.

4.8.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 18 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto YP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.0 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del itrio. La banda de valencia está comprendida entre -10.6 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 14 eV; se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -10.6 eV y -9 eV, cuya mayor contribución corresponde a los electrones s del fósforo y s del itrio; la segunda ventana comprendida entre -4 eV y la energía de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -4.5 eV y -2.5 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del itrio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones p del fósforo y d del itrio y con una menor contribución los s del itrio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del itrio y p del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9.5 eV, -3.0 eV y -1 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y d del itrio con lo que podemos afirmar que son éstos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto YP en la fase NaCl con el potencial LDA.

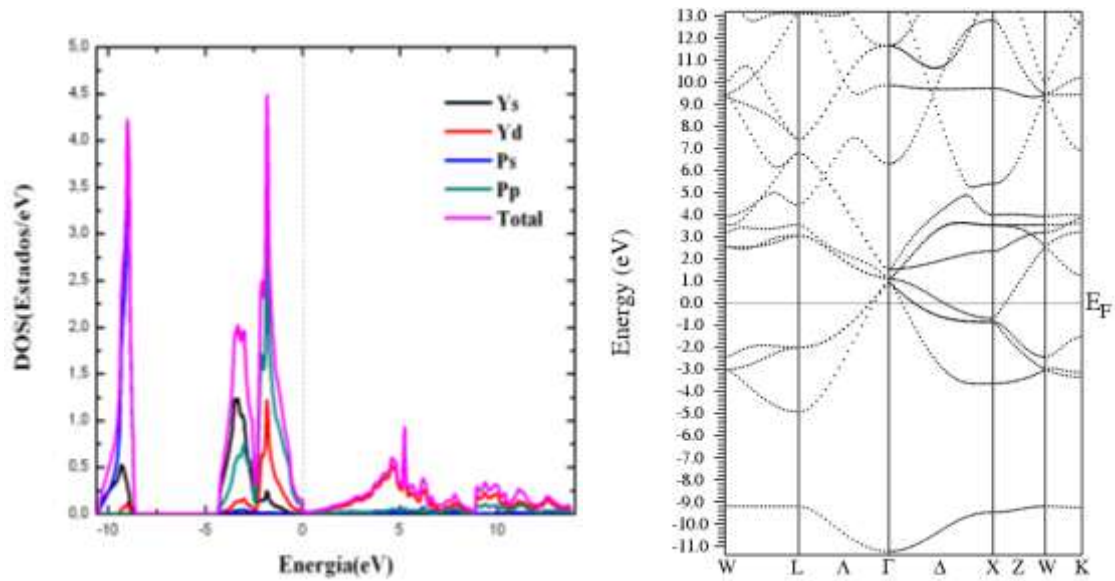


Figura 18. Izquierda: Densidad de estados del YP en la fase NaCl, potencial, LDA en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del YP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

4.8.2. Estructura de bandas.

En la figura 18 de la derecha se muestra la relación de dispersión del YP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de la estructura NaCl con el potencial LDA. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.0 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del itrio. En el punto de alta simetría Γ en -9 eV se observa un singlete; y sobre ese mismo punto a la altura de 1.8 eV se observa un doblete y sobre el punto X a la altura de -0.7 eV se observa un triplete. Se observa que el compuesto YP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto YP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(K)$ con el potencial LDA.

4.9 Propiedades estructurales de YP con el potencial PBE.

La figura 19 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (YP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial PBE. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Y y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 19 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

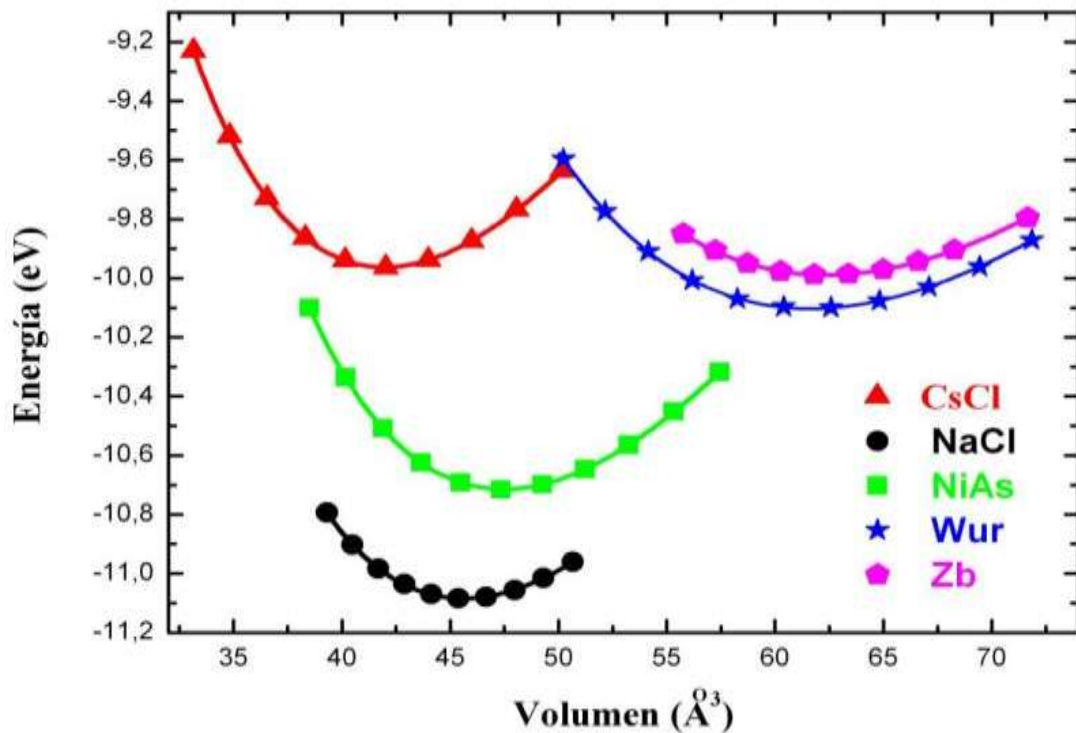


Figura 19. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.

En la tabla 7 se reportan los parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-11.0839 eV) con una constante de red de 5.6713 Å, que es ligeramente mayor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.6610 \text{ \AA}$) [33], característica propia del potencial PBE y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (83.1000 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (Å)³	41.9593	45.6028	47.4678	62.3456	61.6776
a (Å)	3.4749	5.6713	3.9776	6.2944	4.4697
E₀ (eV)	-9.9627	-11.0839	-10.7143	-9.9889	-10.1026
B₀ (GPa)	85.9500	83.1000	81.9700	54.5300	55.2700
B'₀	3.7878	3.9759	3.8560	3.4249	3.7349
c/a	-----	-----	1.7420	-----	1.5940
u	-----	-----	-----	-----	0.3850

Tabla 7. Parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.10 Propiedades electrónicas de YP con el potencial PBE.

4.10.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 20 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto YP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.0 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del itrio. La banda de valencia está comprendida entre -10.5 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 14.7 eV; se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -10.5 eV y -8.7 eV, cuya mayor contribución corresponde a los electrones s del fósforo y s del itrio; la segunda ventana comprendida entre -4 eV y la energía de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -4 eV y -2.8 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del itrio y en el segundo pico comprendido entre -2.8 y la energía de Fermi, con una mayor contribución de los electrones p del fósforo y d del itrio y con una menor contribución los s del itrio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del itrio y p del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9 eV, -3.0 eV y -1.5 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y s , d del itrio con lo que podemos afirmar que son éstos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto YP en la fase NaCl con el potencial PBE.

4.10.2. Estructura de bandas.

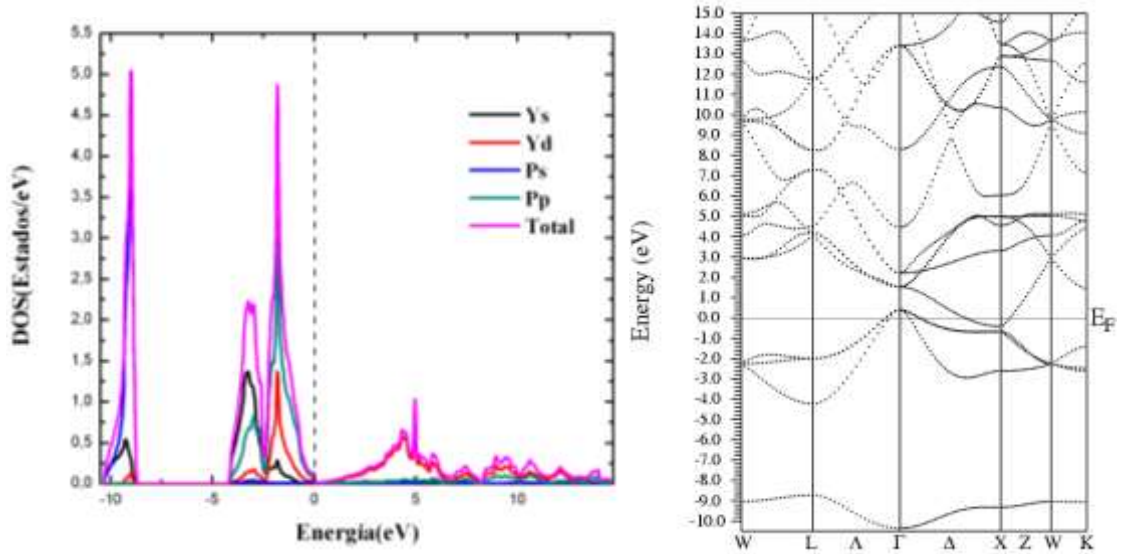


Figura 20. Izquierda: Densidad de estados del YP en la fase NaCl, potencial, PBE en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del YP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En la figura 20 de la derecha se muestra la relación de dispersión del YP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base para esta estructura con el potencial PBE. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.0 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del itrio. En el punto de alta simetría Γ en -10.5 eV se observa un singlete; y sobre ese mismo punto a la altura de 2 eV. Se observa que el compuesto YP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto YP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(k)$ con el potencial PBE.

4.11. Propiedades estructurales YP con el potencial WC.

La figura 21 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (YP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial WC. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Y y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 21 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

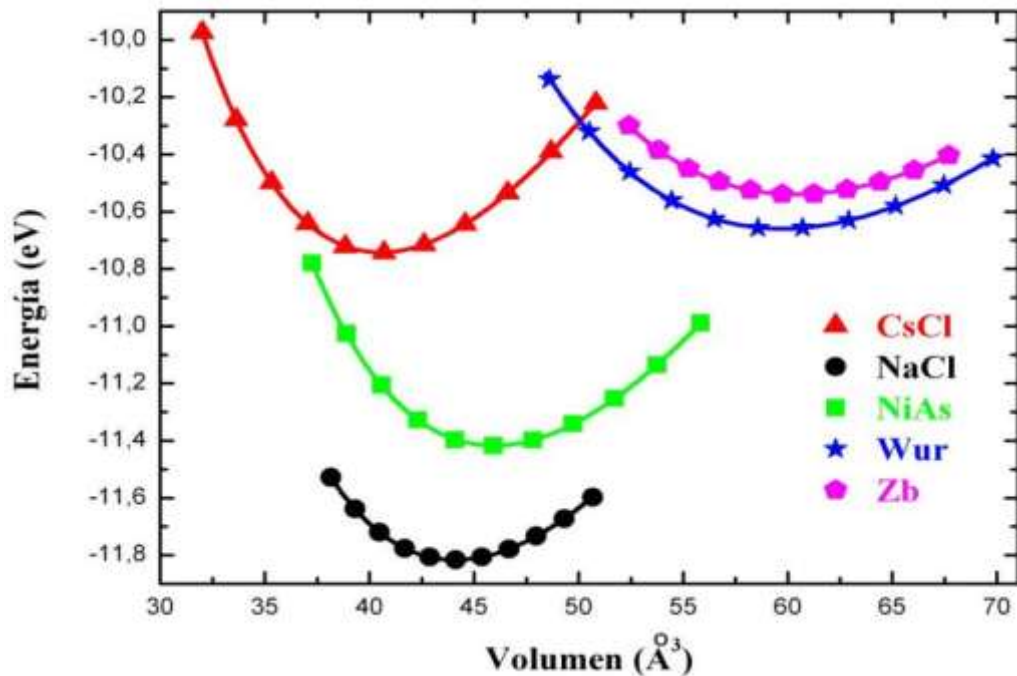


Figura 21. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el YP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.

En la tabla 8 se reportan los parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-11.8170 eV) con una constante de red de 5.6082 Å, que es ligeramente mayor que el correspondiente valor experimental ($a = 5.6610 \text{ \AA}$) [33], característica propia del potencial WC y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (92.4200 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (Å)³	40.5477	44.0960	45.9468	60.3639	59.7194
a (Å)	3.4355	5.6082	3.9301	6.2270	4.4219
E₀ (eV)	-10.7423	-11.8170	-11.4175	-10.5398	-10.6596
B₀ (GPa)	91.8400	90.4200	87.5400	58.4300	58.5900
B'₀	3.8939	4.0635	3.8732	3.6342	3.6144
c/a	-----	-----	1.7480	-----	1.5950
u	-----	-----	-----	-----	0.3850

Tabla 8. Parámetros estructurales del YP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.12 Propiedades electrónicas de YP con el potencial WC.

4.12.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 22 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto YP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -9.0 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del itrio. La banda de valencia está comprendida entre -10.6 eV y 14.9 eV, se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -10.6 eV y -8.2 eV, cuya mayor contribución corresponde a los electrones s del fósforo y s del itrio; la segunda ventana comprendida entre -4 eV y la energía de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -4 eV y -2.5 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y d del itrio y con una menor contribución los s del itrio, en el segundo pico entre -2.5 y la energía de Fermi, con una mayor contribución de los electrones p del fósforo y d del itrio y con una menor contribución los s del itrio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del itrio y p del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9 eV, -3.5 eV y -1.5 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y d del itrio con

lo que podemos afirmar que son éstos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto YP en la fase NaCl con el potencial WC.

4.12.2. Estructura de bandas.

En la figura 22 de la derecha se muestra la relación de dispersión del YP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base para esta estructura con el potencial WC. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -9.0 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del itrio. En el punto de alta simetría Γ en -10.5 eV se observa un singlete; y sobre ese mismo punto a la altura de 2.1 eV un doblete. Se observa que el compuesto YP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto YP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(K)$ con el potencial WC.

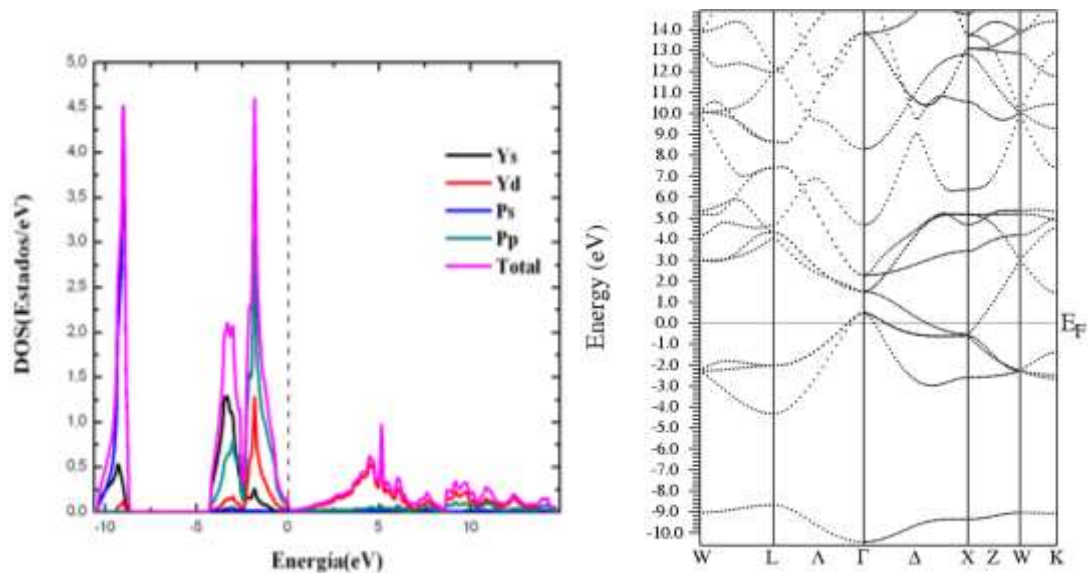


Figura 22. Izquierda: Densidad de estados del YP en la fase NaCl, potencial, WC en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del YP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

Finalmente en la figura 23 presentamos las curvas de energía contra volumen en la fase más estable (NaCl) del YP para cada potencial de intercambio y correlación. Los valores del volumen y energía de equilibrio obtenidos con WC están comprendidos

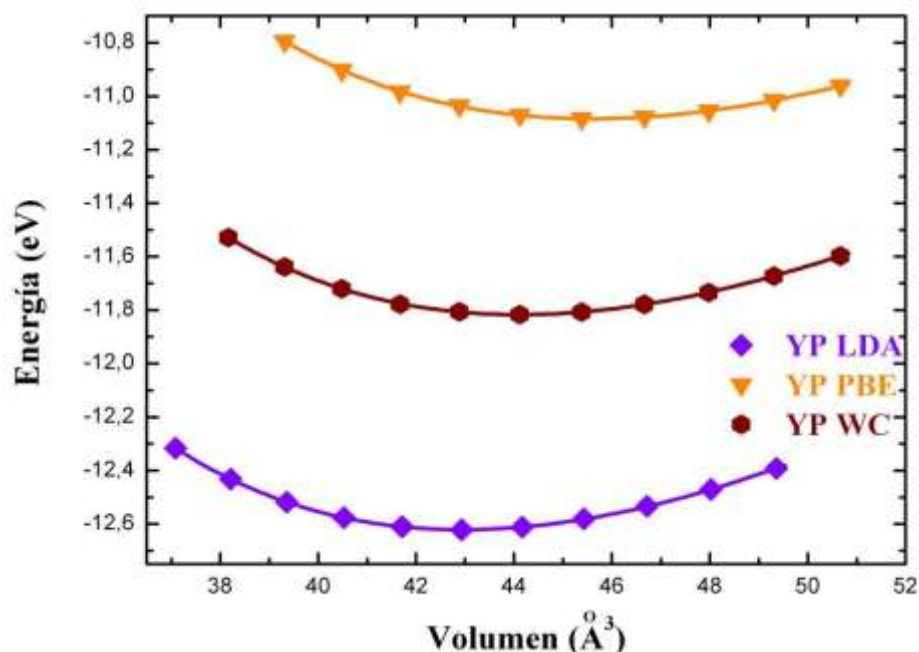


Figura 23. Gráficas de la estructura NaCl del YP en los potenciales LDA, PBE y WC.

entre los obtenidos con LDA y PBE, presentándose una subestimación de los valores con LDA y una sobrestimación con PBE. Lo anterior confirma la tendencia usual de los resultados obtenidos con estas tres parametrizaciones del potencial de intercambio y correlación. Como no se conocen reportes experimentales de la estructura cristalina estable de este compuesto, podemos inferir, según la tendencia de resultados con estos tres potenciales, que los datos experimentales estarían muy cerca de los valores obtenidos con el potencial de Wu-Cohen. [33].

4.13. Propiedades estructurales de ZrP con el potencial LDA.

La figura 24 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ZrP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial LDA. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Zr y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 24 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

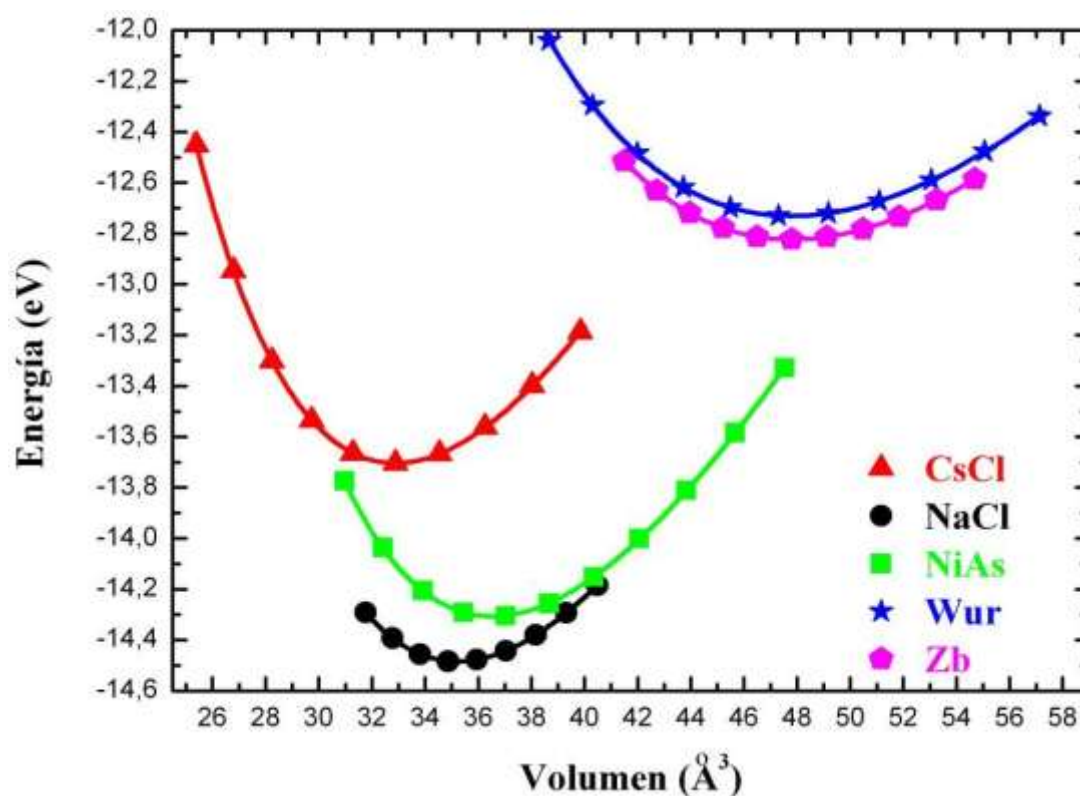


Figura 24. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial LDA.

En la tabla 9 se reportan los parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-14.843 eV) con una constante de red de 5.2028 Å, que es ligeramente menor que el valor inferior calculado

experimentalmente ($a = (5.2610- 5.2780) \text{ \AA}$) [35], característica propia del potencial LDA y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (153.7000 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (\AA^3)	32.8862	35.2098	36.5357	47.7906	47.7775
a (\AA)	3.2038	5.2028	3.6427	5.7606	4.0906
E₀ (eV)	-13.7036	-14.4843	-14.3066	-12.8234	-12.7309
B₀ (GPa)	152.3300	153.7000	148.6700	94.6400	90.8500
B'₀	3.8401	4.0943	4.3915	3.8435	3.7143
c/a	-----	-----	1.7690	-----	1.6120
u	-----	-----	-----	-----	0.3800

Tabla 9. Parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial LDA. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.14. Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial LDA.

4.14.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados para la estructura NaCl figura 25 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ZrP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -10.8 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del zirconio. La banda de valencia está comprendida entre -12.8 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 10.6 eV. Se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -10.6 eV y -9 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones s del fósforo y s del zirconio; la segunda ventana comprendida entre -7 eV y 0 eV, presenta dos picos en el primero entre -7 eV y -4 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del zirconio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones p del fósforo y d del zirconio y con una menor contribución los s del zirconio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del zirconio y p del fósforo, por la

forma que presentan. Los picos observados en -9.5 eV, -4.5 eV y -4.0 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y s del zirconio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ZrP en la fase NaCl con el potencial LDA.

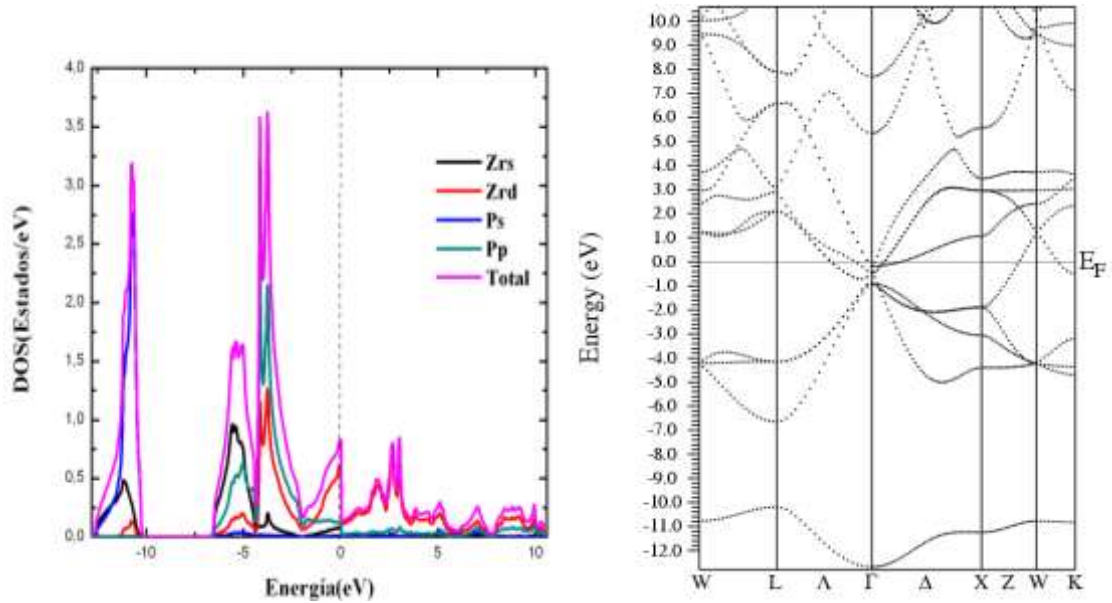


Figura 25. Izquierda: Densidad de estados del ZrP en la fase NaCl, potencial, LDA en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ZrP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

4.14.2. Estructura de bandas.

En la figura 25 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ZrP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base para esta estructura con el potencial LDA. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -10.8 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del zirconio. En el punto de alta simetría Γ en -12.6 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría X a la altura de -1.8 eV se observa un doblete. Se observa que el

compuesto ZrP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ZrP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(K)$ con el potencial LDA.

4.15 Propiedades estructurales de ZrP con el potencial PBE.

La figura 26 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ZrP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial PBE. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Zr y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 26 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

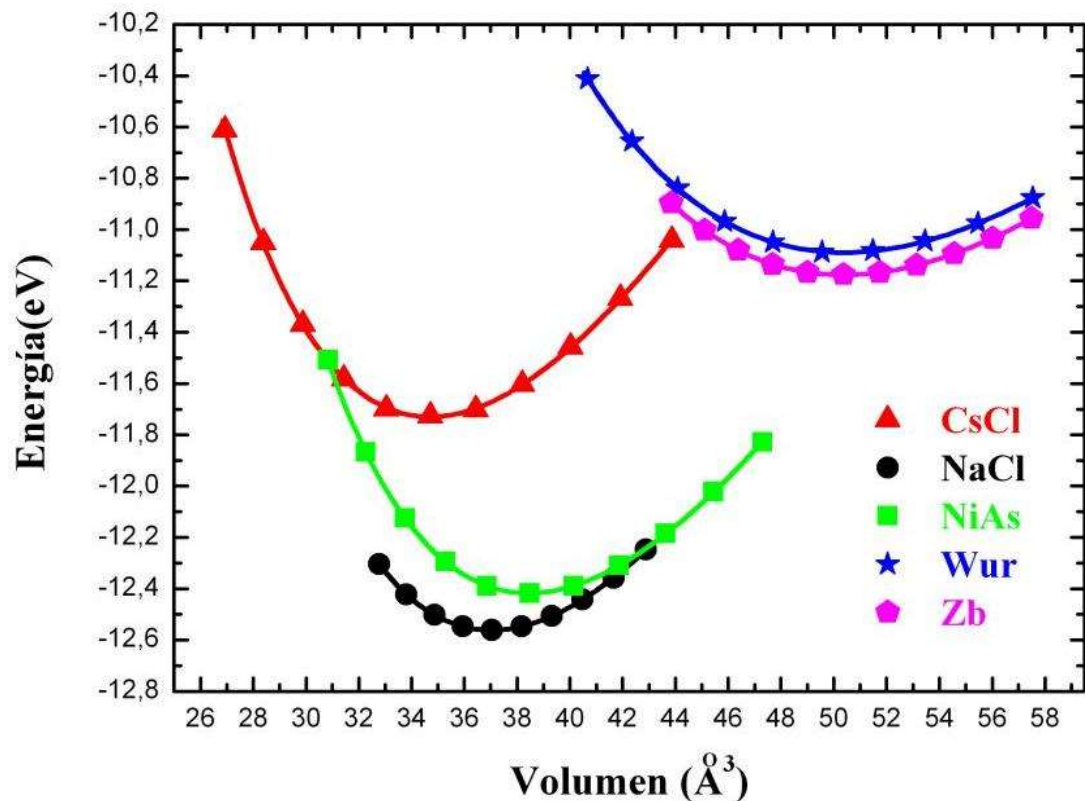


Figura 26. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial PBE.

En la tabla 10 se reportan los parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-12.5613 eV) con una constante de red de 5.2911 Å, que es ligeramente mayor que el valor superior calculado experimentalmente ($a = (5.2610- 5.2780)$ Å) [35], característica propia del potencial LDA y a la vez tiene el mayor módulo de volumen (137.1900 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (Å)³	34.6942	37.0316	38.4414	50.3644	50.3850
a (Å)	3.2615	5.2911	3.7145	5.8622	4.1723
E₀ (eV)	-11.7300	-12.5613	-12.4171	-11.1763	-11.0891
B₀ (GPa)	133.2300	137.1900	130.5700	85.2600	82.2500
B'₀	3.9890	3.9162	4.1375	3.6169	3.6396
c/a	-----	-----	1.7320	-----	1.6020
u	-----	-----	-----	-----	0.3800

Tabla 10. Parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial PBE. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.16 Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial PBE.

4.16.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 27 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ZrP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -10.8 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del zirconio. La banda de valencia está comprendida entre -11.7 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 10.2 eV. Se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -12.7 eV y -10.2 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones s del fósforo y s del zirconio; la segunda ventana comprendida entre -7 eV y el nivel de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -7 eV y -5.8 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del zirconio y en el segundo pico tienen una mayor contribución los electrones p del fósforo y d del

zirconio y con una menor contribución los *s* del zirconio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales *s* del zirconio y *p* del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -10.8 eV, -5.0 eV y -4.6 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones *p* del fósforo y *s* del zirconio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ZrP en la fase NaCl con el potencial PBE.

4.16.2. Estructura de bandas.

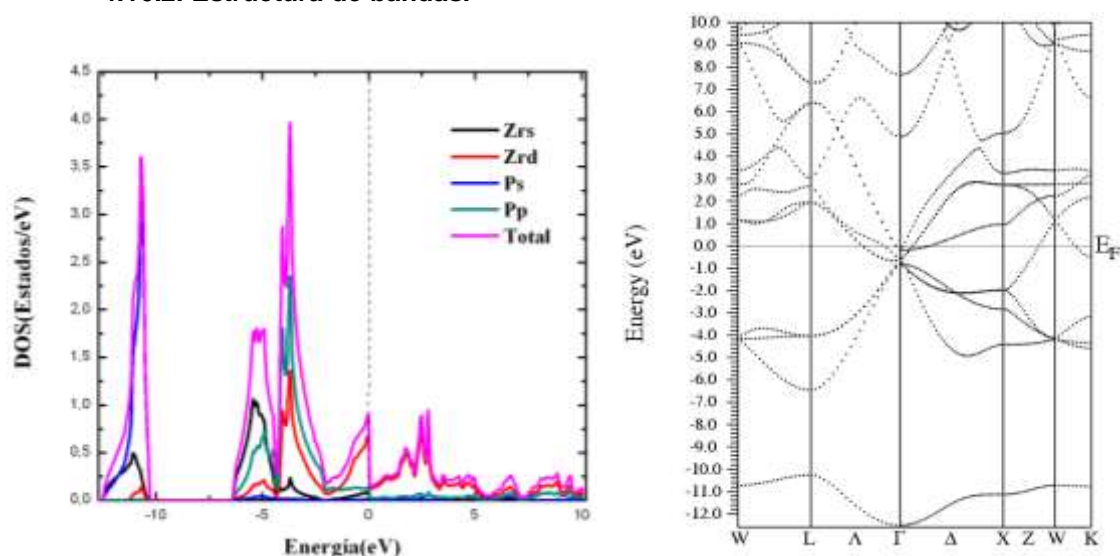


Figura 27. Izquierda: Densidad de estados del ZrP en la fase NaCl, potencial, PBE en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ZrP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En la figura 27 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ZrP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de esta estructura con el potencial PBE. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -10.8 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones *s* del zirconio. En el punto de alta simetría Γ en -12.4 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría X a la altura de -1.5 y 2.6 eV se forman dobletes. Se observa que el

compuesto ZrP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ZrP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(K)$ con el potencial PBE.

4.17. Propiedades estructurales ZrP con el potencial WC.

La figura 28 muestra la curva de energía de cohesión contra volumen de la fórmula unidad (ZrP), para las cinco estructuras estudiadas, con el potencial WC. Se ha tomado como cero la suma de las energías del estado base de los átomos neutros Zr y P aislados. Por consiguiente, el valor de la energía en el mínimo de cada curva es la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la figura 28 observamos que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de todas las curvas examinadas.

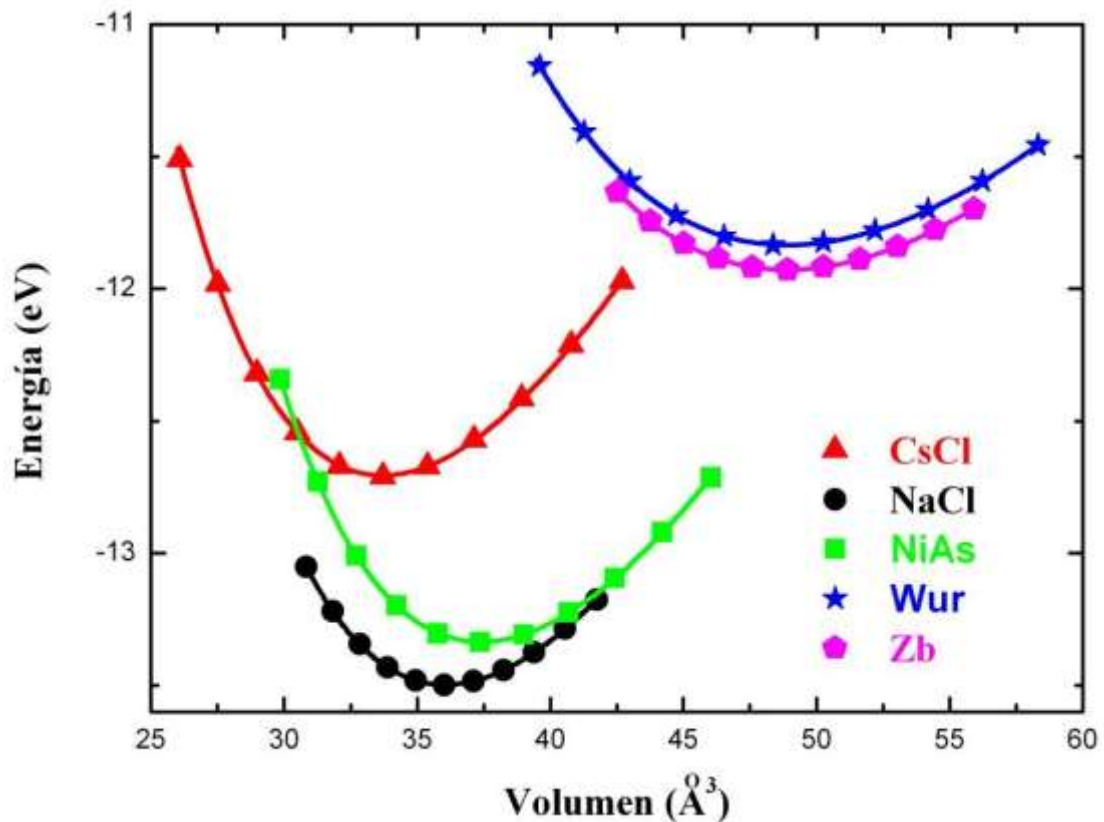


Figura 28. Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen (\AA^3) para el ZrP en las fases estructurales CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita con el potencial WC.

En la tabla 11 se reportan los parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC; en los cuales podemos observar que la estructura NaCl le corresponde la menor energía (-13.4972 eV) con una constante de red de 5.2442 Å, que es ligeramente menor que el valor inferior calculado experimentalmente ($a = (5.261-5.261)\text{Å}$) [35], pero es un valor comprendido entre el obtenido con el potencial LDA y el obtenido con el potencial PBE, característica propia del potencial WC y a la vez, tiene el mayor módulo de volumen (145.3500 GPa).

	Estructuras				
	CsCl	NaCl	NiAs	Zb	Wur
V (Å)³	33.7075	36.0553	37.4035	48.8950	48.9041
a (Å)	3.2303	5.2442	3.6731	5.8046	4.1242
E₀ (eV)	-12.7061	-13.4972	-13.3359	-11.9277	-11.8347
B₀ (GPa)	143.6200	145.3500	140.7200	4.0839	87.3800
B'₀	3.9330	3.9197	90.4000	3.7693	3.7103
c/a	-----	-----	1.7430	-----	1.6110
u	-----	-----	-----	-----	0.3800

Tabla 11. Parámetros estructurales del ZrP en las fases CsCl, NaCl, NiAs, Zincblenda y wurzita en el potencial WC. Se presentan los valores calculados de los parámetros de red a y c , de la razón c/a , del volumen de equilibrio V_0 , del parámetro interno $u(c)$, del módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 y de la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

4.18 Propiedades electrónicas de ZrP con el potencial WC.

4.18.1. Densidad de estados.

En la gráfica de densidad de estados figura 29 izquierda se puede apreciar el comportamiento metálico del compuesto ZrP por la presencia de estados en el nivel de Fermi. Se presenta una región profunda por debajo de -10.8 eV, constituida básicamente por electrones s del fósforo y una contribución muy pequeña de electrones s del zirconio. La banda de valencia está comprendida entre -12.6 eV y el nivel de Fermi y la banda de conducción entre el nivel de Fermi y 10.4 eV; se observan distintos niveles de contribución a la densidad de estados en distintas ventanas de energía, indicado por distintas alturas de los picos de estados. La primera ventana de energía se encuentra entre -12.6 eV y -10.2 eV, cuya mayor contribución corresponde los electrones s del fósforo y s del zirconio; la segunda ventana comprendida entre -7 eV y la energía de Fermi. Presenta dos picos; el primero entre -7 eV y -4.2 eV tienen una mayor contribución los electrones p de fósforo y s del zirconio y en el segundo

pico tienen una mayor contribución los electrones p del fósforo y d del zirconio y con una menor contribución los s del zirconio. En esta ventana de energía podríamos suponer hibridación de los orbitales s del zirconio y p del fósforo, por la forma que presentan. Los picos observados en -9 eV, -5 eV y -4 eV nos indican estados localizados. En el nivel de Fermi observamos que se solapan los electrones p del fósforo y s del zirconio con lo que podemos afirmar que son estos electrones los responsables de la conducción eléctrica del compuesto ZrP en la fase NaCl con el potencial WC.

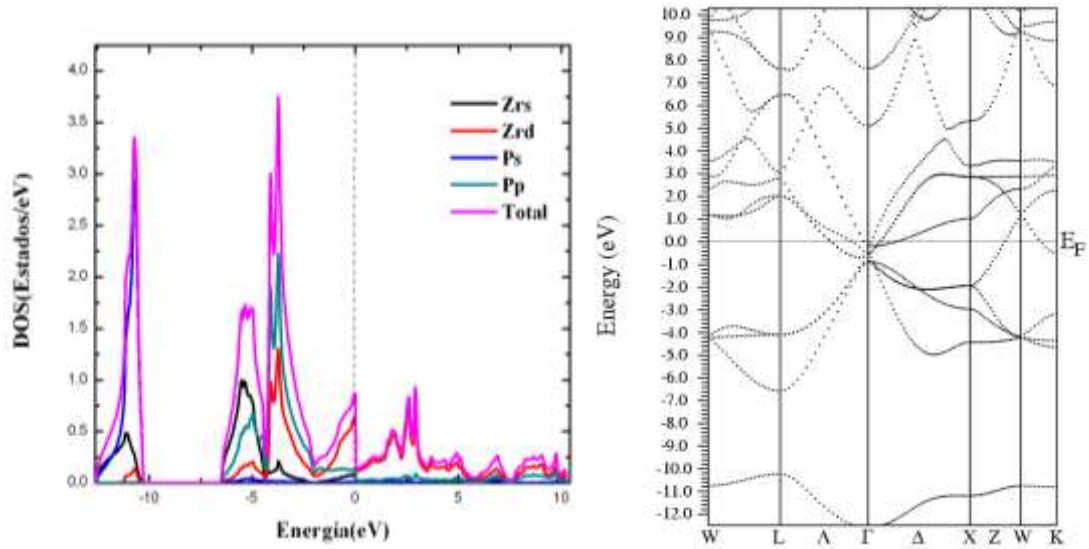


Figura 29. Izquierda: Densidad de estados del ZrP en la fase NaCl, potencial, WC en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Derecha: Estructura de bandas del ZrP en fase la NaCl en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

4.18.2. Estructura de bandas.

En la figura 29 de la derecha se muestra la relación de dispersión del ZrP en la fase estable NaCl calculada para la constante de red correspondiente al volumen de equilibrio del estado base de esta estructura con el potencial WC. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal se tiene k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona irreducible de la primera zona de Brillouin. Se confirma el ancho de banda mostrado en la gráfica de densidad de estado para la región profunda de la banda de valencia. La banda más profunda en la región de valencia ubicada por debajo de -10.8 eV presenta un solo espagueti correspondiente a los electrones s del zirconio. En el punto de alta simetría Γ en -12.4 eV se observa un singlete; en el punto de alta simetría X a la altura de -2.0 eV y 3.2 eV se encuentran dos dobletes. Se

observa que el compuesto ZrP, en esta fase presenta un comportamiento metálico, característico por un solapamiento de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi. El compuesto ZrP en las restantes fases estructurales presenta el mismo comportamiento metálico cuando se obtiene la relación de dispersión $E(k)$ con el potencial WC.

Finalmente en la figura 30 presentamos las curvas de energía contra volumen en la fase más estable (NaCl) del ZrP para cada potencial de intercambio y correlación. Los valores del volumen y energía de equilibrio obtenidos con WC están comprendidos entre los obtenidos con LDA y PBE, presentándose una subestimación de los valores

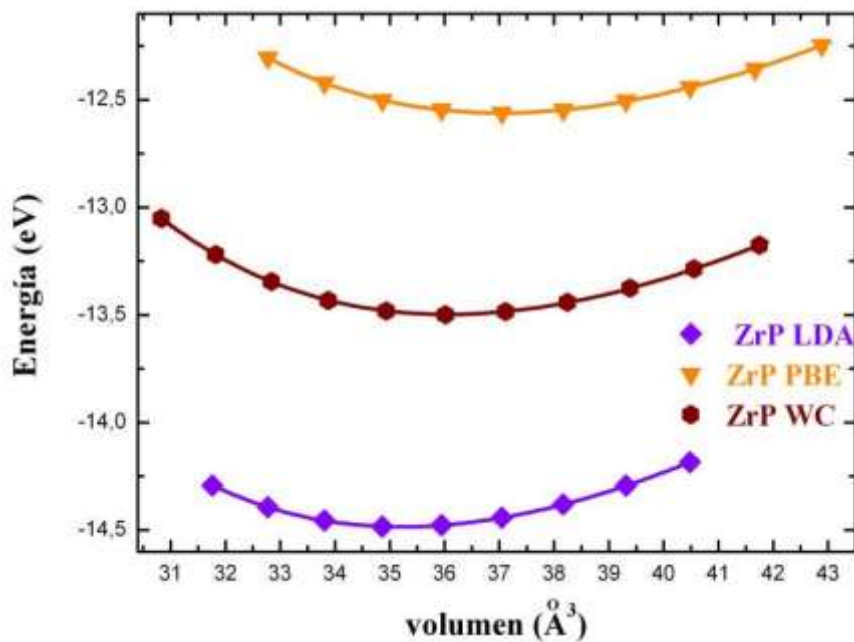


Figura 30. Gráficas de la estructura NaCl del ZrP en los potenciales LDA, PBE y WC.

con LDA y una sobrestimación con PBE. Lo anterior confirma la tendencia usual de los resultados obtenidos con estas tres parametrizaciones del potencial de intercambio y correlación. Como no se conocen reportes experimentales de la estructura cristalina estable de este compuesto, podemos inferir, según la tendencia de resultados con estos tres potenciales, que los datos experimentales estarían muy cerca de los valores obtenidos con el potencial de Wu-Cohen. [33].

4.19 Cuadro comparativo

Finalmente presentamos un cuadro comparativo que contiene los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados obtenidos en forma experimental y en otros trabajos, destacando el hecho de que no encontramos muchos trabajos asociados con los compuestos estudiados.

		LDA	WC	PBE	EXPRIMENTAL	OTROS	
ScP	a (Å)	5.2007	5.2556	5.3170	5.3120 ^a	5.3230 ^b	5.3070 ^c
	V (Å) ³	35.1668	36.2925	37.5794	_____	_____	_____
	E ₀ (eV)	-12.4667	-11.5904	- 10.8441	_____	- 10.8210 ^b	_____
	B ₀ (GPa)	109.8400	102.7600	97.3100	_____	99.2700 ^b	97.1000 ^c
YP	a (Å)	5.5589	5.6082	5.6713	5.6610 ^a	_____	_____
	V (Å) ³	42.9447	44.0960	45.6028	_____	_____	_____
	E ₀ (eV)	-12.6212	- 11.8170	-11.0839	_____	_____	_____
	B ₀ (GPa)	95.9400	90.4200	83.1000	_____	_____	_____
ZrP	a (Å)	5.2028	5.2442	5.2911	(5.261-5.278)	_____	_____
	V (Å) ³	35.2098	36.0553	37.0316	_____	_____	_____
	E ₀ (eV)	-14.4843	- 13.4972	-12.5613	_____	_____	_____
	B ₀ (GPa)	153.7000	145.3500	137.1900	_____	_____	_____

Tabla 12. Resultados comparativos obtenidos para el ScP, YP y ZrP en los potenciales LDA, PBE y WC de este trabajo con los resultados experimentales y otros trabajos [34]^a, [35]^b [36]^a.

La tabla 12 nos muestra los resultados obtenidos para os compuestos ScP, YP y ZrP, utilizando los tres potenciales LDA, PBE y WC como también los resultados obtenidos experimentalmente y otros trabajos. De esta tabla podemos destacar:

- Para el compuesto ScP, los resultados obtenidos con el potencial WC, para la constante de red, la energía mínima y el módulo de volumen están comprendidos entre los resultados obtenidos con el potencial LDA y los resultados obtenidos con el potencial PBE. Teniendo en cuenta que el potencial LDA subestima estos valores, podríamos pensar que los resultados arrojados con el potencial WC están más cerca de los resultados obtenidos experimentalmente y de los otros trabajos.
- Para el compuesto YP, los resultados obtenidos con el potencial WC, para la constante de red, la energía mínima y el módulo de volumen están comprendidos entre los resultados obtenidos con el potencial LDA y los resultados obtenidos con el potencial PBE. Teniendo en cuenta que el

potencial LDA subestima estos valores, podríamos pensar que los resultados arrojados con el potencial WC están más cerca de los resultados obtenidos experimentalmente y de los otros trabajos.

- Para el compuesto ZrP, los resultados obtenidos con el potencial WC, para la constante de red, la energía mínima y el módulo de volumen están comprendidos entre los resultados obtenidos con el potencial LDA y los resultados obtenidos con el potencial PBE. Teniendo en cuenta que el potencial LDA subestima estos valores, podríamos pensar que los resultados arrojados con el potencial WC están más cerca de los resultados obtenidos experimentalmente y de los otros trabajos.

Finalmente podemos decir que para los compuestos YP y ZrP en las consultas realizadas no encontramos ningún reporte.

5. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se realizaron cálculos de energía total para los compuestos ScP, YP y ZrP en las estructuras cristalinas CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC, con el fin de estudiar sus propiedades estructurales y electrónicas mediante la Teoría del Funcional Densidad.

5.1 Propiedades del ScP

- Se han presentado las propiedades estructurales y electrónicas del ScP en las cinco estructuras cristalinas más probables para un compuesto binario: CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC. El estudio estructural predice que la fase de cristalización más estable es NaCl, con los tres potenciales. El valor más cercano al dato experimental se obtuvo con el potencial WC con energía mínima de $E_0 = -11.5904$ eV en un volumen de equilibrio de 36.2925 \AA^3 y constante de red $a (\text{\AA}) = 5.2556$. Debido a su valor de módulo de volumen, $B_0 = 102,7600$ GPa resulta útil en aplicaciones de relativa dureza como recubrimientos y películas protectoras de otros materiales utilizados en pruebas de esfuerzo, tensión física, exposiciones a extremas condiciones ambientales u otras tareas similares.
- Las propiedades electrónicas del compuesto ScP en su fase más estable quedan determinadas por estructura de bandas mostrada a la derecha en la figura 14. Claramente se observa el solapamiento de los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción alrededor y en el nivel de Fermi, imprimiéndole un carácter metálico al compuesto. Otra curva que brinda información valiosa acerca de las propiedades electrónicas del compuesto es la Densidad de Estados, a la izquierda de la figura 14, en la cual se determina que orbital es responsable del comportamiento metálico del material, dependiendo de cuál de estos realiza mayor aporte en el nivel de Fermi. Los electrones p -P son los mayores responsables de la conducción y el carácter metálico en el compuesto.

5.2 Propiedades del YP.

- Se han presentado las propiedades estructurales y electrónicas del YP en las cinco estructuras cristalinas más probables para un compuesto binario: CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC. El estudio estructural predice que la fase de cristalización más estable es NaCl, con los tres potenciales. El valor más cercano al dato experimental se obtuvo con el potencial WC con energía mínima de $E_0 = -11.8170$ eV en un volumen de equilibrio de 44.0960 \AA^3 y constante de red $a (\text{\AA}) = 5.6082$.
- Las propiedades electrónicas del compuesto YP en su fase más estable quedan determinadas por estructura de bandas mostrada a la derecha en la

figura 21. Claramente se observa el solapamiento de los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción alrededor y en el nivel de Fermi, imprimiéndole un carácter metálico al compuesto. Otra curva que brinda información valiosa acerca de las propiedades electrónicas del compuesto es la Densidad de Estados, a la izquierda de la figura 21, en la cual se determina que orbital es responsable del comportamiento metálico del material, dependiendo de cuál de estos realiza mayor aporte en el nivel de Fermi, Los electrones p -P son los mayores responsables de la conducción y el carácter metálico en el compuesto.

5.3 Propiedades del ZrP

- Se han presentado las propiedades estructurales y electrónicas del ZrP en las cinco estructuras cristalinas más probables para un compuesto binario: CsCl, NaCl, NiAs, zincblenda y wurzita, utilizando los potenciales LDA, PBE y WC. El estudio estructural predice que la fase de cristalización más estable es NaCl, con los tres potenciales. El valor más cercano al dato experimental se obtuvo con el potencial WC con energía mínima de $E_0 = -13,4972$ eV en un volumen de equilibrio de $36,0553 \text{ \AA}^3$ y constante de red $a (\text{\AA}) = 5,2442$. Debido a su valor de módulo de volumen, $B_0 = 145.3500$ GPa resulta útil en aplicaciones de relativa dureza como recubrimientos y películas protectoras de otros materiales utilizados en pruebas de esfuerzo, tensión física, exposiciones a extremas condiciones ambientales u otras tareas similares.
- Las propiedades electrónicas del compuesto ZrP en su fase más estable quedan determinadas por estructura de bandas mostrada a la derecha en la figura 28. Claramente se observa el solapamiento de los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción alrededor y en el nivel de Fermi, imprimiéndole un carácter metálico al compuesto. Otra curva que brinda información valiosa acerca de las propiedades electrónicas del compuesto es la Densidad de Estados, a la izquierda de la figura 28, en la cual se determina que orbital es responsable del comportamiento metálico del material, dependiendo de cuál de estos realiza mayor aporte en el nivel de Fermi, Los electrones p -P son los mayores responsables de la conducción y el carácter metálico en el compuesto.

6. RECOMENDACIONES.

- ✚ Se espera que estos resultados sean el punto de partida para posteriores estudios de muchos fosfuros que aún no se han estudiado o se les ha prestado poca atención.
- ✚ Se recomienda con este tipo de estudio, explorar la realización de aleaciones y superredes del ScP, YP y ZrP, con otros compuestos de interés tecnológico.
- ✚ Se espera con este estudio presentar a la comunidad científica otros aportes sobre estos materiales que permitan diseñar nuevos dispositivos electrónicos o rediseñar los ya existentes. Además se espera haber aportado conocimiento acerca de las características físicas y químicas que favorecen las condiciones óptimas de crecimiento de estos y otros materiales de interés.

7. Bibliografía.

- [1] E.braun y S.macdonald.Revolución en miniatura. La historia de la electrónica del semiconductor. Fundesco y editorial Tecnos S.A. 1984.
- [2] A.M. Campos Chinchilla, Jairo Arbey Rodríguez Martínez, Revista de la Sociedad Colombiana de Física, ISSN 0120-2650, Vol. 39, N°. 1, 2007, págs. 228-231
- [3] N. Takeuchi. El Funcional de Densidad Local: una aplicación a problemas de Física de la Materia Condensada. Revista Momento 20, 31 (2000) publicación del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia.
- [4] Reynoso Hernández j Apolinar, Estudio de las propiedades eléctricas y frecuenciales de transistores pems de microondas a base de fosfuro de indio
- [5] S. Gueijman, A. Lamagna y C. Schvezov. Caracterización de películas semiconductoras de fosfuro de indio, Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones
- [6] D.E.C. Corbridge "PHosphorus: An outline of its Chemistry, Biochemistry, a Technology" 5th edition. Elsevier. Amsternam 1995. ISBN 0-444-89307-5.
- [7] Stinner, C., R. Prins y Th. Weber, Journal of Catalysis. 191 p.p. 438-444 (2000)
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244(1992)
- [9] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865 (1996)
- [10] Z. Wu and R.H. Cohen, B 73, 235116 (2006).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, E. H. K. Maxem, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2K, an Argumented Plane-Wave+Local Orbitals Program for Calculating Cristal propertiers (Karl Heinz Schwaetz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-2.
- [12] Otfried Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer, 1996.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev*, 136(3B): B 864, 1964
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev*, 140(4A):A 1133, 1965.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [16] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev 106, 3641957; B. S. Shastry, Phys. Rev. B 17, 385 (1978)
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. D 23, 5048 (1981)
- [18] V. C. Aguilera-Navarro, G. A. Baker, and M. de Llano, Phys. Rev. B 32, 4502 (1985).
- [19] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys, C 5, 1629 (1972)
- [20] L. A. Cole and J.P. Perdew, Phys. Rev A 25, 1265 (1982)

- [21] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, 77(18):3865, 1996.
- [22] J. Kohano® and N Gidopoulos. Density Functional Theory: basics, new, trends and applications. Queen's University Belfast, 2002.
- [23] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993)
- [24] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, J. Chem. Phys. 100, 1290(1994)
- [25] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy, Mol. Phys 87, 1(1996)
- [26] G. Ortiz, Phys. Rev. B 45, 11328 (1992)
- [27] M. Levy, Int. J. Quantum Chem. S 23, 617(1989)
- [28] C. J. Umrigar and X. Gonze, In High Performance Computing and Its application to the Physical Science Proceedings of the Mardi Gras (1993), Conference, edit by D. A. Browne et al. (World Scientific Singapore, 1993)
- [29] C. Bowen, J. Sugiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, 14838 (1994).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B (to appear)
- [31] P. S. Svendsen and U. von Barth. Phys. Rev. B 54,17402 (1996)
- [32] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 30:244, (1944)
- [33] W. López, N. Simon, F. Humanez, J. Molina, J. Arbey Rodríguez. RCF(2011) 155-.158.
- [34] Erwin Parthé, Edda Parthé. Acta Cryst. (1993), 16, 71.
- [35] A Maachou, B. Amrani, M. Driz. Structural and electronic properties of III–V scandium compounds. Phys. Rev. B 388 (2007) 384–389
- [36] Acta Chem. Scand. 8 (1954) N° 2.